Die Addition von Bromwasserstoffsäure an Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Yvo Crameri
aus Basel

Basel 1971

1970

Die Addition von Bromwasserstoffsäure an Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Yvo Crameri
aus Basel

Basel 1971

Teningen/Baden, 1971
Heinrich Blum – Offsetdruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. C.A. Grob

Dr. Ch. Tamm

Basel, den 10. November 1970

Prof. Dr. S. Fallab
Dekan

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität Basel unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546022_0069

Meinen Eltern und meiner Frau

in Dankbarkeit gewidmet

INHALTSVERZEICHNIS

A. THEORETISCHER TEIL	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Synthesen	21
3. Präparative Solvolysen	26
4. Kinetische Messungen	32
5. Diskussion	35
B. EXPERIMENTELLER TEIL	
1. Allgemeines	43
2. Synthesen	45
3. Präparative Solvolysen	50
4. Kinetische Messungen	53
C. ZUSAMMENFASSUNG	54
D. COMPUTER-PROGRAMM ZUR BERECHNUNG DER RGK	56
LITERATURVERZEICHNIS	71
CURRICULUM VITAE	76

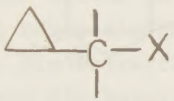
A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung und Problemstellung

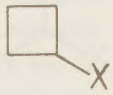
1.a. Nachbargruppeneffekte, nichtklassische Carbeniumionen, Umlagerungen in Homoallylsystemen

Die ungewöhnlich hohe Reaktivität und die Umlagerungen, welche Homoallyl- (1), wie auch Cyclopropylmethyl- (2) und Cyclobutyl-Verbindungen (3) unter ionisierenden Bedingungen zeigen, haben in den letzten 20 Jahren viel Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Die zunehmende Beschäftigung mit der Reaktivität von Carbeniumionen führte zu zahlreichen Untersuchungen auf diesem Gebiet. (vgl. auch Zusammenfassung [1a, 1b und 1c]).

(1)



(2)



(3)

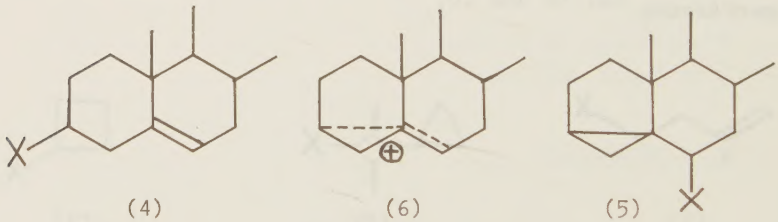
(X = nukleofuge Gruppe)

Die zur Bildung von Carbeniumionen befähigten Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivate reagieren bei Solvolysen $10 - 10^{14}$ mal rascher als die gesättigten bzw. offenkettigen Vergleichsverbindungen [1)]. Ausserdem stehen Verbindungen vom Typ (1)-(3) durch wechselseitige Umlagerungen untereinander in Beziehung. Diese Reaktionen sind daher besonders typische Beispiele von Nachbargruppen-Beteiligungen.

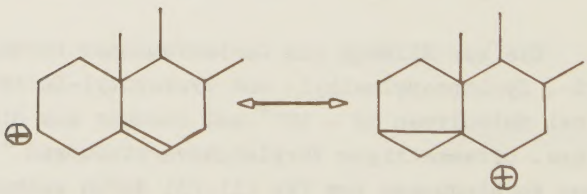
So bewirkt die γ-ständige Doppelbindung in Verbindungen

vom Typus (1) oder der Dreiring in (2) nicht nur eine Geschwindigkeits-Erhöhung, sondern gleichzeitig auch eine Strukturumlagerung.

Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei der Bildung von kationischen Zwischenstufen aus (1), (2) und (3) führte zur Annahme nichtklassischer Carbeniumionen mit delokalisierter Ladung. Für die am längsten bekannte Umlagerung dieser Art, die i-Steroid-Umlagerung [3] von 3-Cholesteryl- (4) und 3,5-Cyclocholestan-6-yl-Derivaten (5), formulierten Winstein und Mitarbeiter [4] ein nichtklassisches Kation (6) als Zwischenstufe, dessen Ladung durch Homoallylresonanz (7) - (8) delokalisiert ist.



(4) (6) (5)

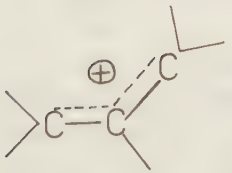


(7) (8)

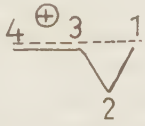
Nach klassischen Vorstellungen gibt es für ionische Zwischenstufen zwei grundsätzlich verschiedene Stabilisierungsmöglichkeiten: Sterische Faktoren können die Reak-

tivität von cyclischen Verbindungen dadurch erhöhen, dass sie die Gesamtspannungsenergie [5] im Grundzustand gross, im ionischen Zustand dagegen kleiner werden lassen. Naheliegend wäre eine Reaktionsbeschleunigung infolge Nachlassen der hohen Dreiringspannung (I-Spannung [5]). Diese Möglichkeit wird im Falle der Solvolysen von Cyclopropylmethyl-Verbindungen (2) u.a. durch die Tatsache widerlegt, dass die Reaktionsprodukte häufig den unversehrten Dreiring enthalten [6]. Die zweite Möglichkeit zur Stabilisierung eines klassischen Carbeniumions besteht darin, die an einem C-Atom entstehende Ladung durch Konjugation zu verteilen. Diese durch π-Elektronen-Delokalisation ausgezeichnete Mesomerie ist in idealer Weise in den klassischen Allyl- (9) und Benzyl-Kationen verwirklicht.

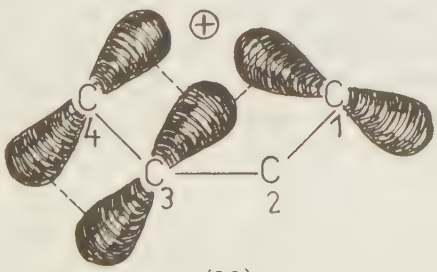
Nichtklassische Ionen dagegen sind relativ energiearme Zwischenstufen, deren Ladungsdelokalisation mit Hilfe von σ-Elektronen [7] oder weiter entfernten, nach klassischer Vorstellung nicht mesomeriefähigen Doppelbindungen (10) zustande kommt [8]. Die betreffenden Bindungen werden teilweise gelöst, wodurch die beteiligten C-Atome einen Teil der Ladung übernehmen können. Dies wird in der Formel (11) durch punktiert gezeichnete Bindungen dargestellt.



(9)

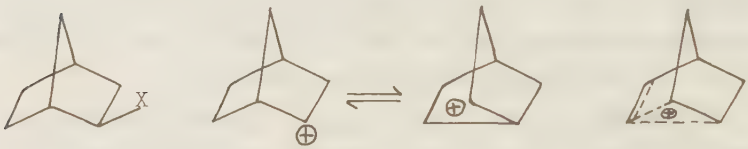


(11)



(10)

Von verschiedenen Autoren wird das Konzept der nichtklassischen Carbeniumionen abgelehnt. Insbesondere lehnt H.C. Brown die Vorstellung einer Beteiligung von σ-Bindungen bei der Ionisierung ab. Die hohe Reaktivität von Verbindungen der Struktur (12) wird mit Hilfe sich schnell einstellender Gleichgewichte zwischen den klassischen Ionen (13) und (13a) erklärt [9], während Winstein das nichtklassische Carbeniumion (14) postuliert [47].



(12) (13) (13a) (14)

Die hohe Reaktivität von Cyclobutylverbindungen (3) lässt sich aber nicht mit Hilfe der klassischen Theorie erklären. Auf Grund der Gesamtspannungs-Energie wäre zu erwarten, dass ein C-Atom eines Vierringes erheblich schlechter als ein solches eines Sechsringes einen sp^2-Zustand mit einem idealen Winkel von 120° bilden kann [10]. Somit sollten Cyclobutylderivate langsamer ionisieren als die entsprechenden Cyclohexylverbindungen. Cyclobutylchlorid (15) reagiert jedoch 40 mal rascher als Cyclohexylchlorid (16) [11]. Es wird deshalb angenommen, dass bei der Ionisation von Cyclobutylderivaten nicht das gespannte Cyclobutoniumion (17), sondern ein stabileres Carbeniumion der modifizierten Struktur (17a) gebildet wird [12].

(15)

(16)

(17)

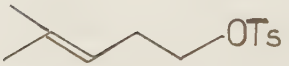
(17a)

Zum Nachweis der Existenz nichtklassischer Zwischenstufen werden im wesentlichen folgende Kriterien herangezogen: sterischer Verlauf der Reaktion, stereospezifische Bildung der Reaktionsprodukte, Gerüstumlagerungen, Verlust oder Erhaltung der optischen Aktivität in Systemen, welche bei der Formulierung klassischer Ionen gegenteilige Resultate ergeben müssten, sowie der kinetische Nachbargruppeneffekt.

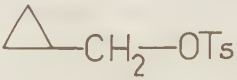
1.b. Kinetischer Nachbargruppeneffekt

Den wichtigsten und frühesten Hinweis auf die Bildung nichtklassischer Carbeniumionen aus Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten lieferte die Bestimmung des kinetischen Nachbargruppeneffektes, der als das Verhältnis der Solvolysengeschwindigkeiten einer Verbindung mit Nachbargruppe zu jener einer strukturell ähnlichen Verbindung ohne Nachbargruppe definiert ist [13].

Das Verhältnis der RGK (Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten) $k_{unges.}/k_{ges.}$ für das Homoallyltosylat (18) und der entsprechenden gesättigten Verbindung beträgt in Ameisensäure 3,7 [14], ein für Homoallylverbindungen ungewöhnlich kleiner Effekt. Ohne Nachbargruppenbeteiligung wäre aber infolge des induktiven Effektes der Doppelbindung eine Verlangsamung der Reaktion um das 10^2- bis 10^3-fache zu erwarten gewesen [15]. Aus dem gleichen Grunde sollte die Cyclopropyl-Gruppe verlangsamend wirken [16]. Cyclopropylmethyl-tosylat (19) acetolysiert jedoch 10^6 mal schneller als das vergleichbare Isobutyl-tosylat [63]. Selbst in Gegenwart von Natriumalkoholat verläuft die Alkoholyse des Cyclopropylmethyl-tosylates (19) nach erster Ordnung, also über ein Carbeniumion [17].

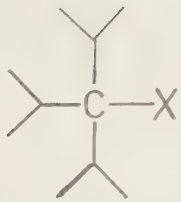


(18)



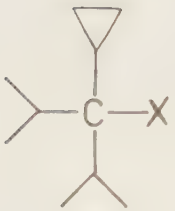
(19)

Ein zweiter und dritter Dreiring leistet einen zusätzlichen Beitrag jeweils gleicher Grössenordnung zur Stabilisierung des benachbarten Carbeniumions, wie aus den Hydrolyse-Geschwindigkeitskonstanten der p-Nitrobenzoate (20 - 23) geschlossen wurde [18].



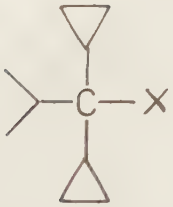
(20)

k_{rel} 1



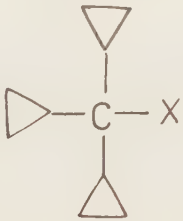
(21)

250



(22)

k_{rel} $23{,}5 \cdot 10^3$



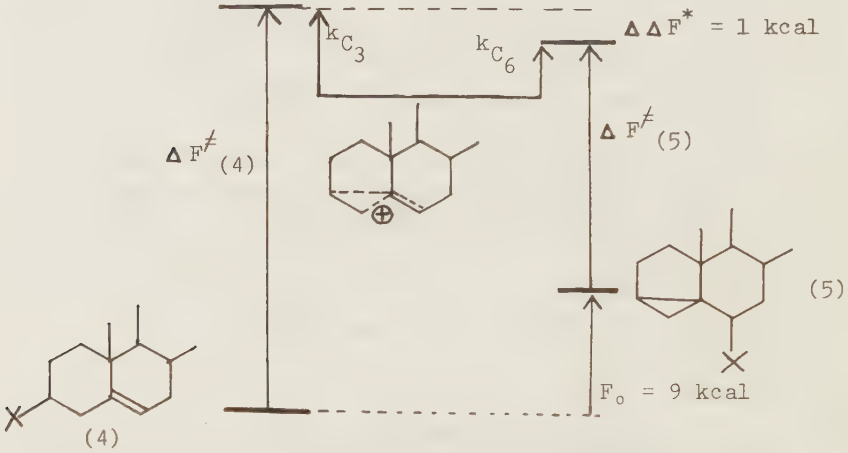
(23)

ca. $25 \cdot 10^6$

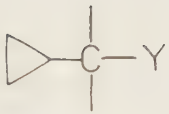
Wie das Beispiel der i-Steroid-Umlagerung auf Seite 2 zeigt, ist die freie Energie der Grundzustände für die Grösse des kinetischen Nachbargruppeneffektes von grosser Bedeutung. Winstein und Mitarbeiter [19] fanden, dass das 3,5-Cyclocholestan-6β-yl-chlorid (5) $10^{7,4}$ mal schneller solvolysiert als das 3β-Cholesterylchlorid. Aus dem Verhältnis der beiden RGK und dem Verhältnis der Solvolysenprodukte wurde die Differenz der freien Energie der Grundzustände berechnet. Sie beträgt in diesem Beispiel 9 kcal. Im weiteren wurde die Differenz der Aktivierungsenergie ΔF^* für die Reaktion an den beiden Zentren C3 und C6 des Homoallylkations (8) berechnet. Der Uebergangszustand für eine Reaktion an C3 liegt nur um 1 kcal höher als derjenige für eine Reaktion an C6 (Schema 1).

Der relativ kleine Wert für $\Delta\Delta F^{*}$ wird damit erklärt, dass die Uebergangszustände der Reaktionen an C3 und C6 des Homoallyl-Kations (8) diesem ähnlich sind.

Schema 1



Im weiteren sind die relativen RGK vom verwendeten Lösungsmittel und von der Stereochemie des Systems abhängig. Der Einfluss des Lösungsmittels ist damit zu erklären, dass die Wirkung der Nachbargruppe oft in einer Aenderung des Reaktionsmechanismus von S_N2 nach S_N1 besteht [20]. Voraussetzung für das Eintreten einer Umlagerung ist die Erzeugung eines Carbeniumions. So liefert z.B. das zur S_N2-Reaktion neigende Homoallyltosylat (18) die Umlagerungsprodukte (24) und (25) nur in schwach nukleophilen aber stark ionisierenden Lösungsmitteln. Nachbargruppeneffekte treten daher in Eisessig und Wasser stärker in Erscheinung als im stärker nukleophilen Alkohol [21, 22].



(24)

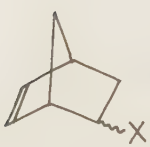
(25)

Die Umlagerungen und Reaktionen bicyclischer Homoallyl-, Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Verbindungen verdienen besondere Beachtung, da sie eine definierte Molekülgeometrie aufweisen und daher einen zusätzlichen Einblick in den Reaktionsverlauf gewähren. Wie aus Modellbetrachtungen und durch Konformationsanalyse abgeleitet werden kann, ist die Geometrie der als Nachbargruppen wirkenden Bindungen hier weitgehend festgelegt. Dadurch wird die Möglichkeit der Stabilisierung des gebildeten Carbeniumions und damit auch RGK und Richtung der Umlagerung beeinflusst. Erst durch Untersuchungen an cyclischen Verbindungen ist die Stereochemie der Homoallyl-Umlagerungen bekannt geworden.

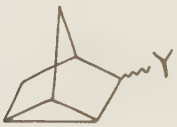
1.c. Umlagerungen bicyclischer Homoallyl-Verbindungen

Der Einfluss von Spannungseffekten auf die Umlagerungsrichtung sei an einer bicyclischen Homoallylverbindung erläutert. 2-Norbornenyl-Derivate (26) solvolysieren nicht nur unter den Bedingungen einer kinetisch kontrollierten Reaktion zu Nortricyclyl-Derivaten (27) [23-26]. Die letzteren entstehen vielmehr auch bei thermodynamisch kontrollier-

ten Reaktionen. So tritt bei der Umsetzung von Bicyclo-[2.2.1]heptadienen (28) [27-29] oder von Norbornenolen (26), X = OH, mit Säuren (HCl, $HCl/ZnCl_2$, HF) vorwiegend Bildung von Nortricyclylderivaten (27), Y = Cl, F [26, 30], neben Dehydronorbornylderivaten (26) (X = Halogen) ein.



(26)

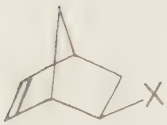


(27)

(28)

Das tricyclische System (27) ist somit nicht nur als Carbeniumion, sondern auch als Endprodukt stabiler als das bicyclische Homoallyl-Isomere (26), wie von Schleyer bereits auf Grund der Lage des Gleichgewichtes zwischen Norbornen und Nortricyclen folgerte [31].

Obwohl sich sowohl exo- (29) als auch endo-Norbornenyl-Derivate (30) bei Solvolysen aus den oben genannten Gründen in das Nortricyclyl-System (27) umlagern [24, 25], zeigt sich infolge der verschiedenen Lage der Substituenten relativ zur Doppelbindung ein charakteristischer Unterschied in den Solvolysengeschwindigkeiten. 2-exo-Norbornenyl-brosylat (29), X = OBs, acetolysiert wegen der für eine Ueberlappung günstigeren Anordnung des entsprechenden p-Orbitals (31a) um einen Faktor von 10^4 mal schneller als die endo-Verbindung (30) [33], X = OBs).



(29)

(31a)

(31b)

(30)

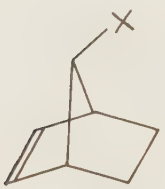
(34)

(33)

(32)

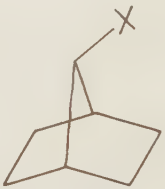
Die grössere Solvolysengeschwindigkeit von (29) sowie die Verteilung des ^{14}C in den Produkten der Acetolyse von (2-^{14}C)- oder (3-^{14}C)-2-Norbornenylsulfonaten auf die 2- und 3-Stellung deutet auf die Bildung des nichtklassischen Kations (31) [24] hin. Da sich das ^{14}C nach der Solvolyse mit der schwach nucleophilen Ameisensäure auch in den Positionen 1 und 7 wiederfindet, wurde die sekundäre Bildung des symmetrischen Ions (34) [(34)

besitzt eine Symmetrieebene] aus (31) angenommen [25, 32]. Andererseits liefert die Acetolyse von 3-cis-Deutero-2-exo-norbornenyl-brosylat auch 7-deuteriertes Acetat, was auf die primäre Entstehung von (34) oder eines Gleichgewichtsgemisches der unsymmetrischen Kationen (31b) und (33) hindeutet [34]. Im Gegensatz dazu ionisiert das endo-Isomere (30) zum klassischen Carbenium-Ion (32), welches erst nachträglich in ein Homoallyl-Kation übergeht. Im 7-anti-Norbornenyl-System sind die sterischen Voraussetzungen für eine Homoallyl-Beteiligung besonders günstig. Daher reagieren die Derivate (36), X = OTs oder Cl, in Essigsäure ca. 10^{11} mal schneller als die gesättigten 7-Norbornyl-Verbindungen (37) [35, 36] und zwar über das symmetrische Kation (35).

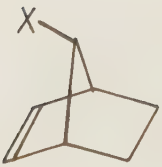


(36)

(35)



(37)



(38)

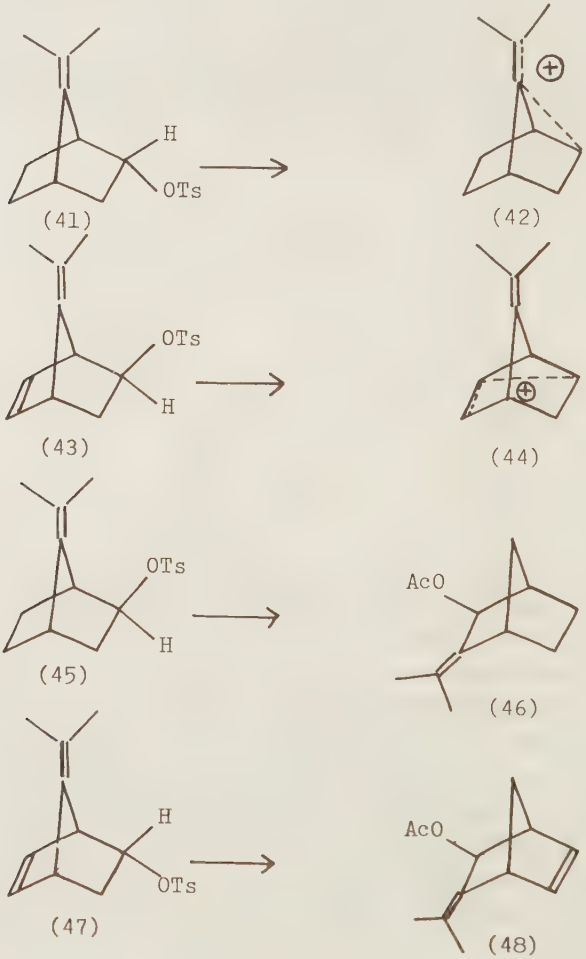
(39) ⊕

Auch das 7-syn-Norbornenyl-tosylat (38) reagiert 10^4 mal schneller als das gesättigte System (37). Da die Orientierung des sich bildenden p-Orbitals und der Doppelbindung für eine Ueberlappung ungünstig ist, wurde die Umlagerung zum Allylkation (39) für die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich gemacht [37]. Die Einführung einer zweiten Doppelbindung (40), X - Cl, ergibt eine weitere Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit [38, 39]. Die Beschleunigung gegenüber dem gesättigten System (37) beträgt in diesem Fall 10^{14}.

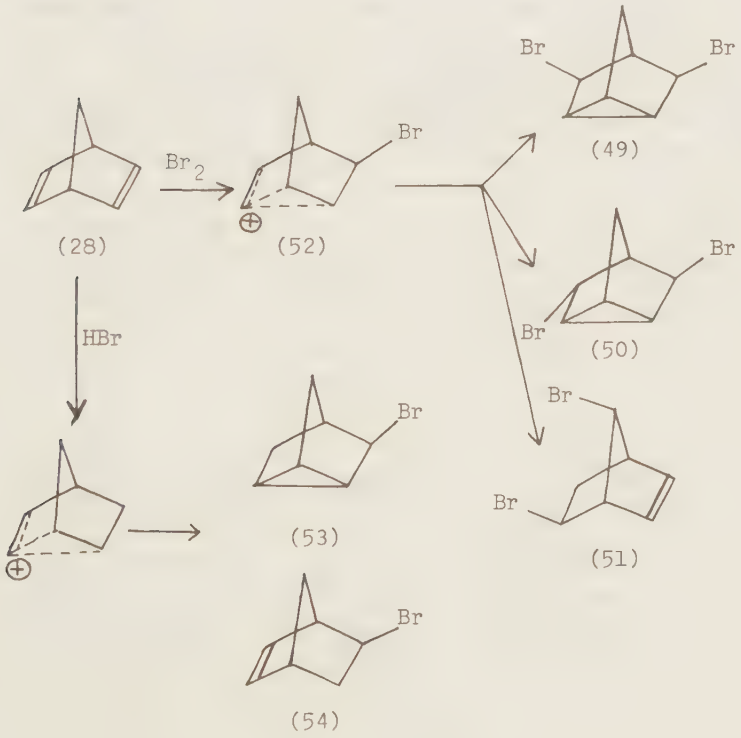
(40)

Auch bei anderen Bicyclo[2.2.1]heptyl-Systemen mit einer zur nukleofugen Gruppe homoallylständigen Doppelbindung ist durch Untersuchung der Kinetik und der Produkte eine Nachbargruppenwirkung nachgewiesen worden. Im 7-Isopropyliden-2-endo-Norbornyltosylat (41) sind die stereoelektronischen Voraussetzungen für die Bildung des nichtklassischen Ions (42) gegeben. Die RGK der Acetolyse ist daher im Vergleich zum endo-2-Norbornyl-tosylat (30) stark erhöht, und die Reaktion verläuft unter Konfigurationserhaltung. Dasselbe gilt auch für das 2-exo-System (43), bei welchem die Homoallylbeteiligung der zweiten Doppelbindung zum nichtklassischen Ion (44) führt. Dagegen ist im exo-

System (45) eine Ueberlappung mit π-Elektronen-Orbitalen geometrisch unmöglich, weshalb die Acetolyse relativ zum exo-2-Norbornyl-tosylat kaum beschleunigt ist und zum Wagner-Meerwein-Umlagerungsprodukt (46) führt. Aehnlich reagiert das endo-Isomere (47) unter Umlagerung zu (48) [40].

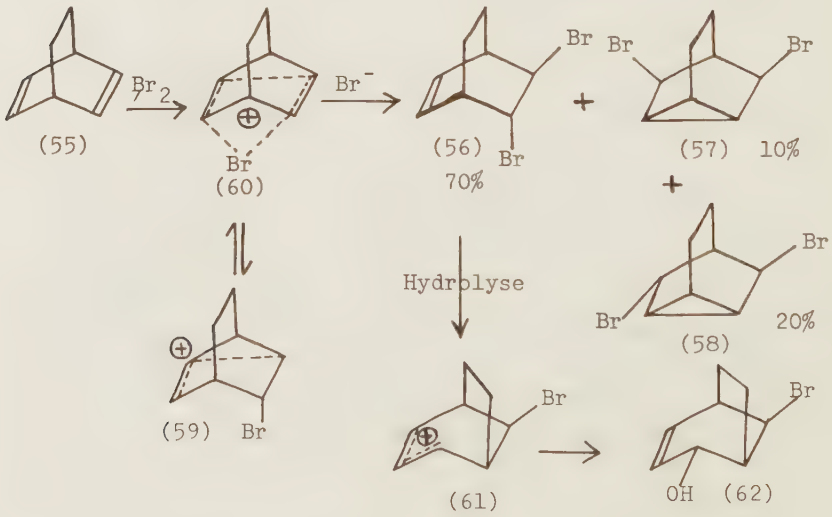


Winstein und Mitarbeiter [47, 48] haben die elektrophile Addition von Brom und Bromwasserstoff an Bicyclo[2.2.1]heptadien (28) untersucht. Die Anlagerung von Brom an das Dien (28) führte zu einem Gemisch der Dibromide (49), (50) und (51), was mit exo-Angriff von Brom und der intermediären Bildung des symmetrischen Kations (52) erklärt werden konnte. Das Verhältnis von tricyclischen (49), (50) zu bicyclischen (51) Produkten beträgt 83 : 17 %. Bei der Addition von Bromwasserstoff an (28) erhielten obige Autoren 25 % Nortricyclyl-Bromid (53) und 75 % exo-5-Brom-Bicyclo[2.2.1]hepten (54). Diese Reaktion verläuft ebenfalls über ein verbrücktes Homoallyl-Kation.



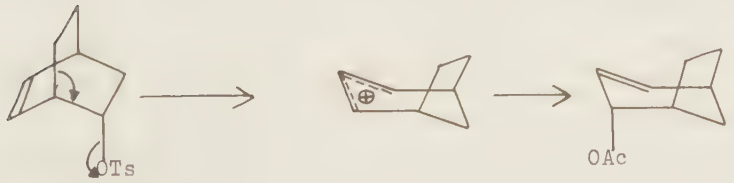
Auch bei Bicyclo[2.2.2]octenyl-Verbindungen sind kinetische Nachbargruppeneffekte und Homoallylumlagerungen beobachtet worden. Doch neigt dieses System weniger zur Bildung eines Dreirings, weil sowohl die Doppelbindung, als auch das Gesamtsystem wesentlich weniger gespannt sind als im Falle der besprochenen Bicyclo[2.2.1]heptenyl-Verbindungen.

Bei der Anlagerung von Brom an das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55) erhielt Gagneux [41] überwiegend das bicyclische Dibromid (56) neben wenig tricyclischen Dibromiden (57) und (58). Die Bildung dieser Produkte lässt sich durch Angriff des Broms von der elektronenreicheren, weniger gehinderten endo-Seite des Diens (55) erklären, wobei als Zwischenstufe das endo-Brom-Homoallylion (59) oder dessen vollständig symmetrische Variante (60) gebildet wird. Für das Homoallylbromoniumion (60) spricht, ausser seiner Symmetrie und der weitgehenden Ladungsverteilung, auch die in einfacheren Fällen bekannte Tendenz zur Bildung verbrückter Bromoniumionen [13, 23].



Die auffallend stark beschleunigte Hydrolyse des bicyclischen Dibromides (56) [41], welche trotz des retardierenden induktiven Effektes des zweiten Bromatoms immer noch 143 mal schneller verläuft als diejenige des Cyclopentylbromides und ausschliesslich das umgelagerte Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (62) liefert, ist ein besonders deutlicher Fall einer durch eine Wagner-Meerwein-Umlagerung beschleunigten Solvolyse. Da das gesättigte Bicyclo[2.2.2]octyl-2-brosylat mit normaler Geschwindigkeit und praktisch ohne Umlagerung solvolysiert wird [64], müssen die π-Elektronen der Doppelbindung in (56) bereits bei der Ionisierung zum mesomeren Carbeniumion (61) beteiligt sein. Die Stabilisierung tritt hier nicht durch Homoallylwechselwirkung, sondern durch eine gekoppelte Wagner-Meerwein-Allyl-Umlagerung über das Allylkation (61) zu (62) ein.

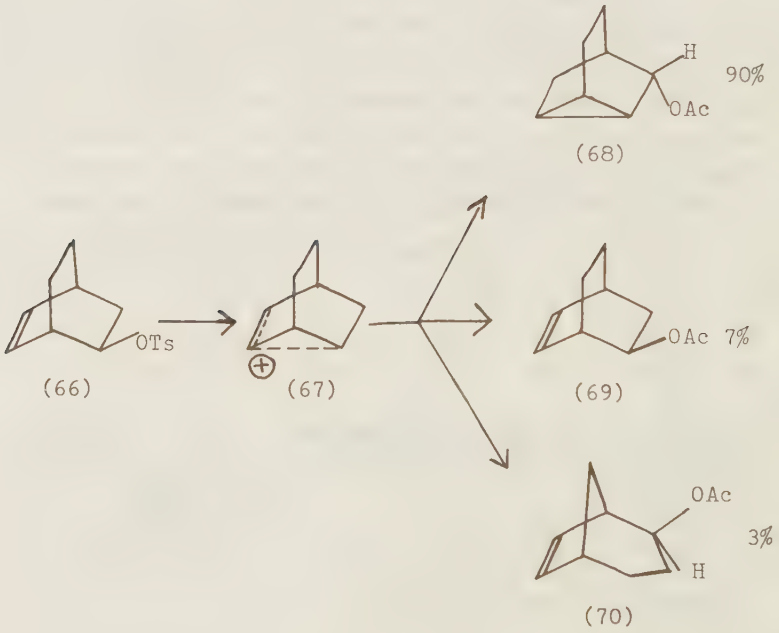
Dieselbe Reaktionsweise wurde bei der ebenfalls beschleunigten Acetolyse [43, 44] von optisch aktivem endo-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-tosylat (63) beobachtet. Die Acetolyse von (63) führt zum einheitlichen, racemischen exo(axial)-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-yl-acetat (65). Diese Resultate lassen sich durch die Bildung des symmetrischen allylischen Carbeniumions (64) als Zwischenstufe erklären.



(63) (64) (65)

Im exo-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-tosylat (66) sind die stereoelektronischen Voraussetzungen für die Homoallylresonanz gemäss (67) wieder gegeben. Die Acetolyse [45] verläuft 12800 mal rascher als bei Cyclohexyltosylat und führt zu 90 % endo-Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-yl-acetat (68), neben wenig exo-Acetat (69) und Umlagerungsprodukt (70).

Falls die Zuordnung der endo-Konfiguration zur Acetoxy-Gruppe in (68) richtig ist, wird das Homoallyl-Kation sowohl von der endo- als auch von der exo-Seite aus angegriffen. Ein solches Verhalten ist bisher bei Homoallylkationen nicht beobachtet worden.



1.d. Problemstellung

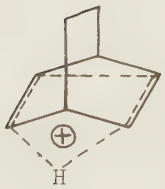
Wie schon Grob, Gagneux und Hostynek [41, 42] gefunden haben, findet eine gegenseitige Beeinflussung der π-Elektronen der beiden Doppelbindungen im Bicyclo[2.2.2]-octa-2,5-dien (55) statt. Diese, als Homokonjugation bezeichnete Wechselwirkung zweier nicht konjugierter Doppelbindungen ist kürzlich durch Heilbronner und Mitarbeiter [65] auch durch Photo-Elektronspektroskopie bei 1,4-Cyclohexadien, Norbornadien (28) und Bicyclo[2.2.2]octa-dien (55) nachgewiesen worden. In diesen drei Dienen macht sich die Wechselwirkung zwischen den beiden homokonjugierten Doppelbindungen in einer deutlichen Aufspaltung der beiden π-Ionisationsbanden im Photoelektron-Spektrum bemerkbar, nämlich 1,0 eV in Cyclo-1,4-hexadien, 0,85 eV in (28) und 0,6 eV in (55). Diese Homokonjugation im Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55) sollte sich aber vor allem bei Reaktionen mit elektrophilen Reagenzien äussern, wie bei der oben erwähnten Addition von Brom [41] und bei der solvolytischen Reaktivität der gebildeten Dibromide.

Es stellte sich nun die Frage, ob eine homokonjugative Wechselwirkung bei der elektrophilen Addition von Halogenwasserstoffsäuren an das Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55) feststellbar ist. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die Addition von HBr an (55) untersucht. Die Struktur der entstandenen Bromide und deren solvolytische Reaktivität sollten weiteren Aufschluss geben über das Ausmass dieser Wechselwirkung.

Die Addition von HBr an Olefine wird durch die Protonierung der Doppelbindung eingeleitet. Es stellte sich die Frage, ob im Falle des Diens (55) die Protonierung von der endo- oder der exo-Seite aus erfolgt und ob dabei ein

symmetrisches Kation (71) oder ein unsymmetrisches Homoallyl-Kation (72) auftritt. Besonders interessant ist der Vergleich mit dem oben erwähnten Bicyclo[2.2.1]-heptadien (28), dessen Reaktion mit HBr wie erwähnt von Winstein [47] und von Schmerling [48] untersucht worden ist (vgl. S. 15).

Das Ziel dieser Arbeit war somit die Untersuchung der Additionsprodukte von HBr an das Dien (55), die Messung deren Reaktionsgeschwindigkeiten in 70 Vol. %igem Dioxan/Wasser und die Aufklärung der dabei gebildeten Solvolyseprodukte.



(71)

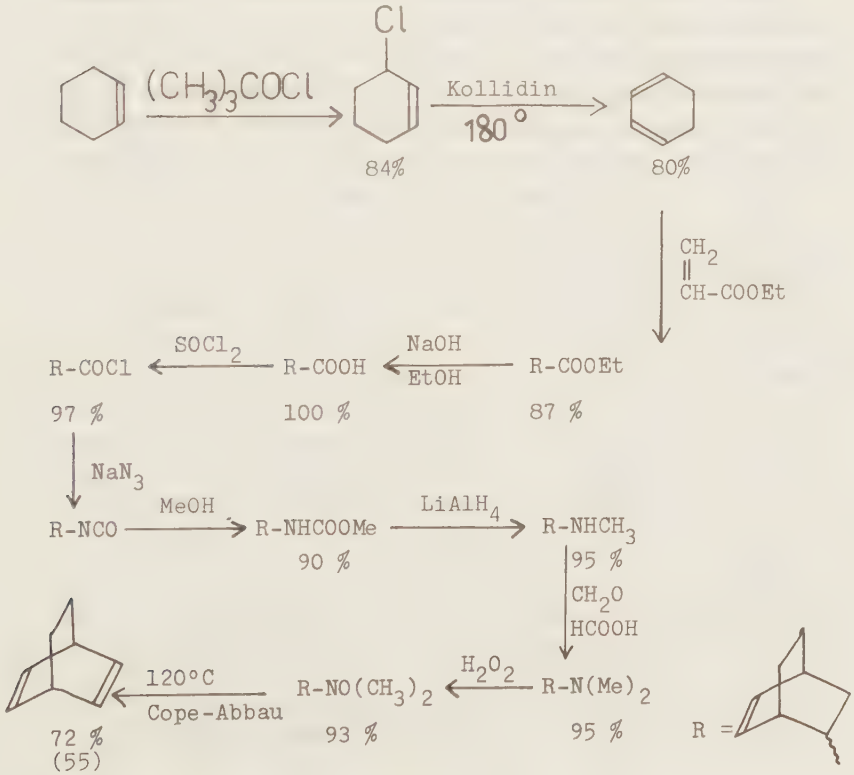
(72)

2. Synthesen

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55)

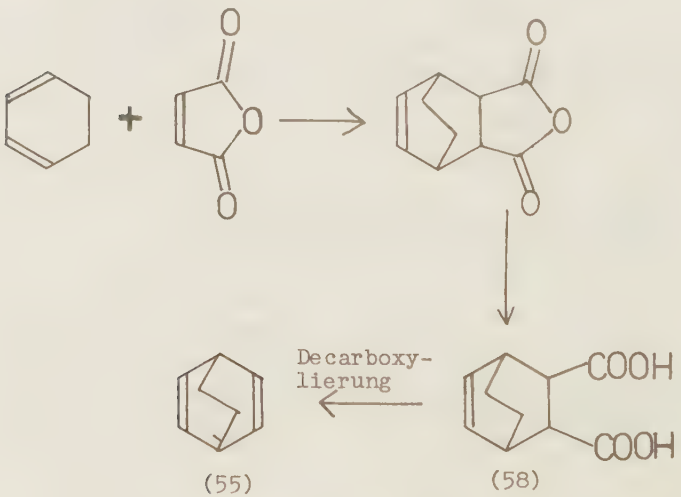
a) Die Synthese des als Ausgangsmaterial dienenden bicyclischen Diens (55) erfolgte auf dem von Grob und Mitarbeiter [1, 2] beschriebenen Weg (Schema 1). Die unter den Verbindungen angegebenen Prozentzahlen beziehen sich auf die jeweiligen Ausbeuten. Die auf Cyclohexen bezogene Ausbeute an Dien (55) beträgt ca. 30 %.

Schema 1



b) Um diese über 11 Stufen führende Synthese zu verkürzen, wurde versucht, das Dien (55) direkt durch oxidative Decarboxylierung der Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäure (58) zu erhalten (Schema 2). Grob und Weiss [50] erhielten das Dien (55) in 3 %iger Ausbeute durch Behandlung der Dicarbonsäure (58) in Acetonitril unter Zusatz von 1 Moläquivalent Bleitetraacetat und 2 Moläquivalenten Pyridin bei ca. 60°. Es wurde nun versucht, durch Anwendung des von Wagner [51] verbesserten Decarboxylierungsverfahrens, die Ausbeute an olefinischem Produkt zu verbessern. Bei der Umsetzung von 0,01 Mol Dicarbonsäure (58) mit 0,015 Mol abs. Pyridin und 0,012 Mol Bleitetraacetat in abs. Benzol und unter Ausschluss von Sauerstoff entstanden aber nur 6-8 % Dien (55), welches wegen der hohen Flüchtigkeit nur gaschromatographisch vom verwendeten Lösungsmittel (Benzol) abgetrennt werden konnte. Dieses Verfahren eignet sich also nicht zur Herstellung des Diens (55) im präparativen Masstab, sodass auf das frühere Verfahren [42, 49] zurückgegriffen wurde.

Schema 2



dien (55).

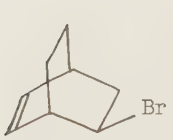
Beim Versetzen einer Lösung des Diens (55) in Aether mit der berechneten Menge einer ätherischen HBr-Lösung wurde ein Mol HBr addiert *). Nach Beendigung der stark exothermen Reaktion konnte im Gemisch kein Edukt (55) mehr nachgewiesen werden. Das Rohprodukt bestand auf Grund der gaschromatographischen Analyse aus zwei Verbindungen (I) und (II) im Verhältnis 43 : 57 %. Bei längerem Stehen des Reaktionsgemisches bei 5° C (rascher bei erhöhter Temperatur) ging die Verbindung (II) zum Teil in eine isomere Substanz (III) über. Die Verbindungen (I), (II) und (III) sind isomere Monobromide der Summenformel $C_8H_{11}Br$ und entsprechen der Addition von 1 Moläquivalent HBr an das Dien (55). Die Trennung der Bromide, welche Oele darstellen, erfolgte durch präparative Gaschromatographie.

In Analogie zur HBr-Addition an Norbornadien (28) [47], ist bei der Anlagerung von HBr an das Dien (55) mit der Bildung eines Gemisches von bicyclischen, tricyclischen und umgelagerten Produkten zu rechnen (Schema 3); nämlich mit exo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (I), endo-2-Brombicyclo-[2.2.2]oct-5-en (III), exo-3-Bromtricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan (IV), endo-3-Bromtricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan (V) und mit 2-Brombicyclo[3.2.1]oct-3-en (II). Zu erwähnen ist, dass LeBel und Mitarbeiter [57] bei der Reaktion von Bicyclo-[2.2.2]octen mit N-Bromsuccinimid, ein Gemisch von gesättigten Dibromiden und ungesättigten Monobromiden erhalten haben. Die Monobromid-Fraktion soll neben viel endo-8-Brombicyclo[3.2.1]oct-2-en (73) auch die Bromide (I) und (III)

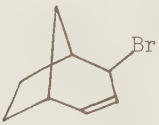
*) Bei der Einwirkung von 2 Moläquivalenten HBr an Dien (55) entstehen kristalline Dibromide.

enthalten haben. Bei der Hydrolyse des Gemisches erhielten sie neben exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X) noch Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-ol (VIII).

Schema 3



(I)



(II)

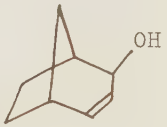
(III)

(IV)

(V)

(73)

(VIII)



(X)

Im vorliegenden Fall konnte die Bildung der tricyclischen exo- und endo-3-Bromtricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]-octane (IV) und (V) ausgeschlossen werden, weil die NMR-Spektren aller drei Monobromide die für Vinylprotonen charakteristischen Signale bei 5,5 - 6,5 ppm zeigten. Ferner absorbierten diese bei deren Hydrierung mit Platin jeweils 1 Moläquivalent Wasserstoff. Im Falle der Bromide (I) und (III) lieferte die Hydrierung dasselbe Produkt, welches sich auf Grund des NMR-Spektrums und des Smp. als identisch

mit 2-Brombicyclo[2.2.2]octan [52] (VI) erwies. Es muss sich daher bei den Verbindungen (I) und (III) um die exo- und endo-Formen des 2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-ens handeln. Durch Hydrierung von (II) erhält man eine Substanz, die mit dem von Doering [52] erhaltenen 2-Brombicyclo[3.2.1]octan (VII) auf Grund des Smp. übereinstimmt. Verbindung (II) muss daher exo- oder endo-2-Brombicyclo[3.2.1]oct-3-en sein. Da (VII) durch Umlagerung von (VI) entsteht [52], kommt ersterem vermutlich die exo-Konfiguration (VII) zu. Die NMR-Spektren der Bromide (I), (II) und (III) sind in Fig. 1 bis 3 (S. 40 bis 42) abgebildet.

(VI)

(VII)

Diels-Alder-Reaktion von Vinylbromid mit Cyclohexadien

F.R. Mayo [53] und J. Paasivirta [54] erhielten durch Diels-Alder-Reaktion von Vinylbromid mit Cyclopentadien ein Gemisch von exo- und endo-2-Bromnorbornen und Nortricyclylbromid. Um grössere Mengen der Monobromide (I), (II) und (III) zu erhalten, wurde in analoger Weise Vinylbromid mit Cyclohexa-1,3-dien in einem Glasbombenrohr bei ca. 150° C umgesetzt. Diese Diels-Alder Synthese lieferte ein Gemisch von 6 Produkten, welche durch präparative Gaschromatographie aufgetrennt werden konnten. Drei dieser 6 Produkte waren identisch mit den Bromiden (I), (II) und (III), was durch Vergleich der NMR-Spektren bewiesen wurde. Die übrigen Produkte wurden nicht weiter untersucht. Diese Methode eignete sich aber nicht um grössere Mengen der benötigten Monobromide

(I), (II) und (III) herzustellen. Die gaschromatographische Trennung und Reinigung der 6 Substanzen erwies sich als sehr schwierig und lieferte in einem Trennungsgang nur geringe Mengen der einzelnen Fraktionen.

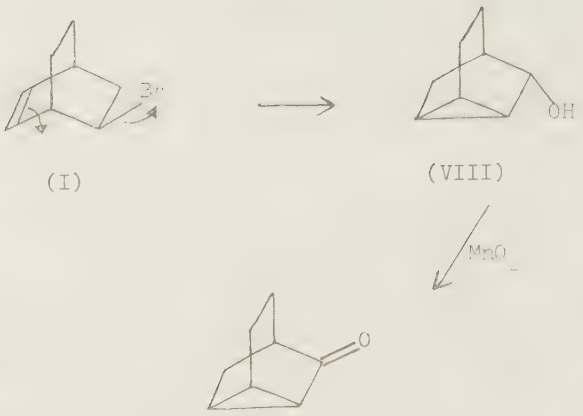
3. Präparative Solvolysen der Bromide I, II und III.

Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Solvolyse von Homoallyl-Verbindungen wurde in der Einleitung schon erwähnt. Daraus geht hervor, dass ein Gemisch von Alkohol/Wasser als Reaktionsmedium wenig geeignet ist, da neben Alkoholen auch Aether entstehen und die Produktzusammensetzung von der Substitutionsgeschwindigkeit zweier Nukleophile abhängt. Wegen der äussert unterschiedlichen Reaktivität der untersuchten Verbindungen musste zudem ein Lösungsmittel gewählt werden, welches Versuche in einem grösseren Temperaturbereich erlaubte als z.B. ein Aceton/Wasser Gemisch. Daher wurde für die im folgenden beschriebenen Solvolysen 70 %iges Dioxan/Wasser verwendet und die Reaktionslösungen nach einer Reaktionsdauer von jeweils ca. 10 Halbwertszeiten aufgearbeitet. Zur Neutralisation der gebildeten Bromwasserstoffsäure wurden zudem 2 Moläquivalente Triäthylamin zugesetzt. Die Ergebnisse der präparativen Solvolysen sind in Tabelle 1 (S. 31) zusammengestellt.

3. a. Hydrolyse von exo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en (I)

In Analogie zur erwähnten Solvolyse von exo-Bicyclo-[2.2.2]oct-5-en-2-yl-tosylat (66) [45] (vgl. S. 18), welche unter Beteiligung der Doppelbindung verläuft, konnte bei der Reaktion des exo-Bromides (I) mit der hauptsächlichen Bildung des tricyclischen Alkohols (VIII) gerechnet werden (Schema 3). Tatsächlich führte die Reaktion einer 0,01 molaren Lösung von (I) in 70 %igem Dioxan unter Zusatz von 2 Moläquivalenten Triäthylamin bei 50° C zu einem gaschromatographisch einheitlichen Produkt. Dieses stimmte nach Schmelzpunkt und NMR-Spektrum mit dem von LeBel et al. [45] durch Hydrolyse von exo-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-tosylat (66) erhaltenen endo-Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-ol (VIII) überein. Im Kernresonanzspektrum des Alkohols waren keine für vinylische Protonen charakteristischen Signale mehr vorhanden.

Die Oxidation von (VIII) mit MnO_2 lieferte das tricyclische Keton (IX), dessen Smp., NMR-Spektrum und UV-Spektrum wiederum mit der bereits von LeBel [45] beschriebenen Verbindung übereinstimmte. Die ausschliessliche Bildung des Alkohols (VIII) aus dem Bromid (I) ist die Hauptstütze für die Zuordnung der exo-Konfiguration dieser Verbindung und deutet, zusammen mit den weiter unten beschriebenen kinetischen Versuchen, auf eine Beteiligung der Doppelbindung bei der Ionisation von (I) hin. Eine weitere Bestätigung liefert die anschliessend beschriebene Hydrolyse des endo-Bromides (III).



(I) (VIII)

(IX)

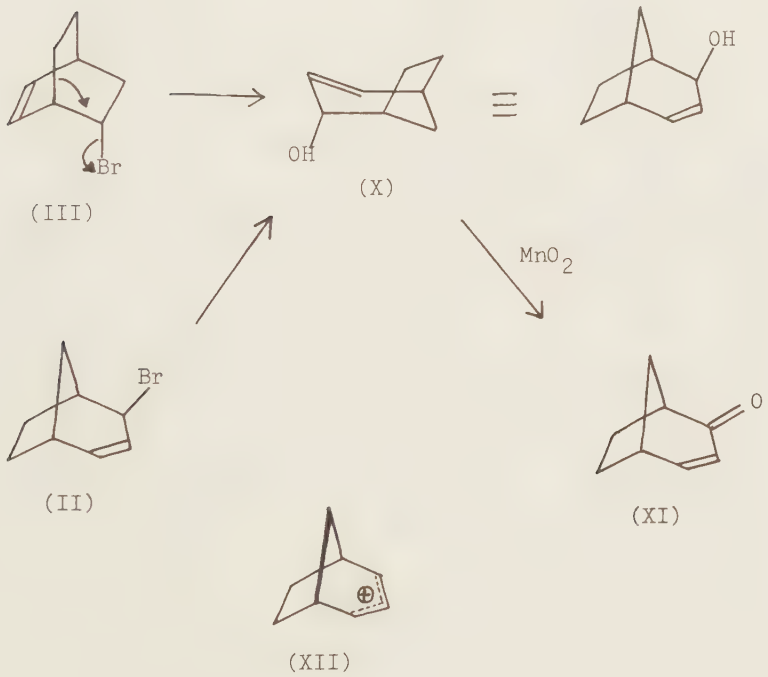
3. b. Hydrolyse von endo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en (III

Die analoge Hydrolyse des endo-Bromides (III) bei 90° C ergab ebenfalls einen einheitlichen Alkohol, welcher mit dem von Goering und Mitarbeiter [44, 56] bei der Hydrolyse von endo-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-tosylat (63) erhaltenen exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X) auf Grund des Schmelzpunktes und des IR-Spektrums übereinstimmte. Durch Oxidation von (X) mit MnO_2 wurde ein Keton erhalten, dessen UV- und IR-Spektren mit jenem von Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (XI) [44, 56] übereinstimmten.

Die Wagner-Meerwein-Allyl-Umlagerung des endo-Bicyclo-[2.2.2]oct-5-en-2-yl-bromides (III) zum Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X) ist nicht unerwartet, indem diese Reaktions-

weise bereits von Gagneux [41] sowie von Goering [44, 56] bei der Solvolyse ähnlicher, endo-substituierter Bicyclo-[2.2.2]octene beobachtet worden ist. Die Umlagerung soll über ein bicyclisches, allylisches Carbeniumion (XII) führen (Schema 4) [41, 44, 56]. Die Beteiligung der Methylengruppe bei der Ionisation bewirkt auch hier eine erhöhte Reaktivität (vgl. kinetische Messungen).

Schema 4

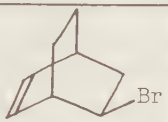
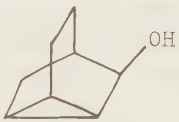
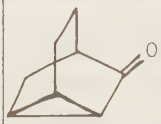
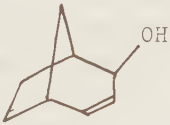
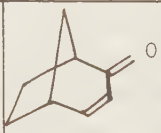
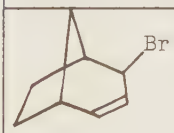
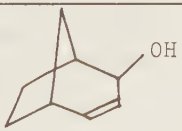
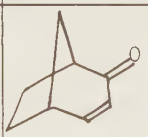


3. c. Hydrolyse von exo-2-Brom-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en (II)

Die Hydrolyse des allylischen Bromides (II) in 70 %igem Dioxan in Gegenwart von 2 Moläquivalenten Triäthylamin ergab ebenfalls einen einheitlichen Alkohol, der sich aufgrund der NMR- und IR-Spektren, sowie der gaschromatographischen Analyse mit dem aus Bromid (III) erhaltenen exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X) als identisch erwies. Die Oxidation des obigen Alkohols führte ebenfalls zum Keton (XI) (Schema 4). Die Hydrolyse des Bromides (II) erfolgt somit unter Retention zum exo-Alkohol (X).

Tabelle 1

Solvolyseprodukte der Verbindungen I, II und III in 70 %igem Dioxan unter Zusatz von 2 Moläquivalenten Triäthylamin.

Edukt	Reaktions-Temp. °C	Solvolyse-Produkte	Oxidations-Produkte
 (I)	60°	 (VIII)	 (IX)
(III)	90°	 (X)	 (XI)
 (II)	15°	 (X)	 (XI)

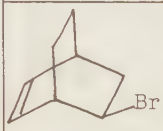
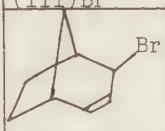
4. Kinetische Messungen

Bei der Hydrolyse der Substanzen (I), (II), (III) und (VI) in 70 %igem Dioxan in Gegenwart von Triäthylamin entstehen neben Alkoholen auch Ammonium- und Bromid-Ionen, die eine Leitfähigkeitsänderung der Lösung hervorrufen. Ist die Ionenkonzentration genügend klein, so ist sie direkt proportional der Leitfähigkeit der Reaktionslösung. Die Aenderung der Produktkonzentration obiger Verbindungen wurde daher durch kontinuierliche Registrierung der Leitfähigkeitsänderung von thermostatisierten Reaktionslösungen gemessen. Jede Messung wurde mindestens dreimal wiederholt und durch Kontrollmessungen nachgewiesen, dass die untersuchten Reaktionen tatsächlich unabhängig von der Basenkonzentration waren. Die RG-Konstanten wurden bei drei Temperaturen (Intervall ca. 10° C) gemessen und mit dem Computer (Mod. Digital PDP-9) des physikalisch-chemischen Institutes der Universität Basel berechnet (Computerprogramm S. 56). Die Aktivierungsparameter wurden nach einem Programm von Spaar [58] ebenfalls auf dem Computer ausgerechnet. Der relative Fehler bei den konduktometrischen Messungen liegt bei 3 - 5 %. Die Resultate der kinetischen Messungen sind in Tabelle 2 (S. 33) zusammengefasst, die Aktivierungsparameter in Tabelle 3.

Resultate der kinetischen Messungen

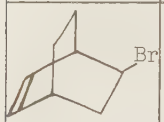
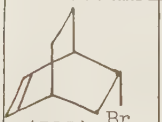
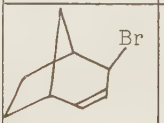
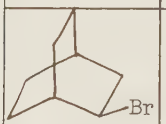
RG-Konstanten und $k_{rel.}$ Werte der Verbindungen (I), (II), (III) und (VI) bei der Reaktion in 70 %igem Dioxan.

Tabelle 2

Substanz	Temp. °C	RGK (sec^{-1})	RGK bei 13.25°	$RGK_{rel.}$
 (I)	29,8 39,85 49,85 60,05	$1,01 \cdot 10^{-4}$ $3,02 \cdot 10^{-4}$ $8,72 \cdot 10^{-4}$ $2,18 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{4}$
(III)Br	70,0 79,95 89,75	$1,27 \cdot 10^{-4}$ $3,13 \cdot 10^{-4}$ $6,65 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$5,45 \times 10^{2}$
 (II)	0,0 13,25	$1,54 \cdot 10^{-3}$ $7,17 \cdot 10^{-3}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{7}$
(VI)	79,7 89,7 99,7	$3,81 \cdot 10^{-5}$ $1,36 \cdot 10^{-4}$ $5,0 \cdot 10^{-4}$	$5,5 \cdot 10^{-10}$	1

Aktivierungs-Parameter

Die in Tabelle 3 zusammengestellten Aktivierungsparameter wurden nach einem von Spaar [58] entwickelten Programm auf einem Computer berechnet:

	$E^{\neq}$ kcal/Mol	$S^{\neq}$ (13.25°) cal/Mol·Grad	$H^{\neq}$ (13.25°) kcal/Mol·Grad	$F^{\neq}$ kcal/Mol
 (I)	20,44	-11,2	19,9	23,1
 (III)	20,8	-17,6	20,2	25,3
 (II)	18,0	- 7,3	17,5	19,5
 (VI)	33,6	14,6	33,0	28,9

$E^{\neq}$ = Aktivierungsenergie

$S^{\neq}$ = Aktivierungsentropie

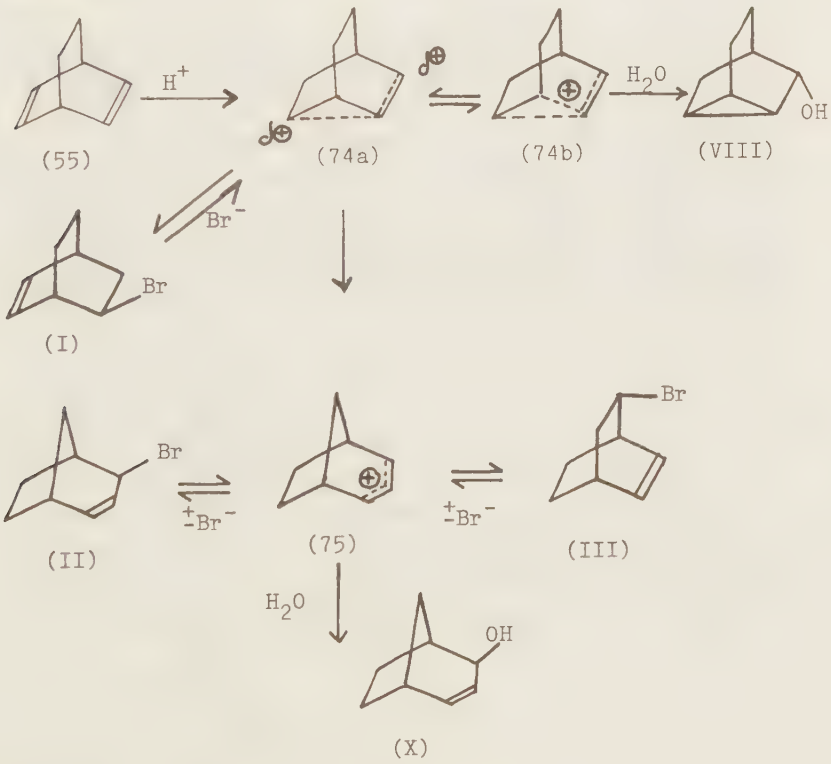
$H^{\neq}$ = Aktivierungsenthalpie

$F^{\neq}$ = Freie Energie der Aktivierung

5. DISKUSSION

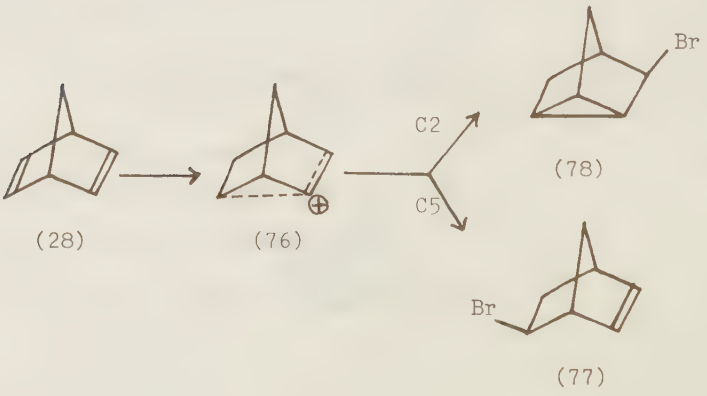
Wie oben gezeigt wurde, entstehen bei der Addition von Bromwasserstoffsäure an Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55) primär exo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (I) und exo-2-Brombicyclo[3.2.1]oct-3-en (II). Letzteres lagert sich nachträglich in das stabilere endo-2-Brombicyclo[2.2.2]-oct-5-en (III) um. Dieses Resultat lässt sich mit Hilfe eines intermediären Homoallylcarbeniumions (74a) erklären (Schema 5).

Schema 5



Die Koordination eines Bromidions an C2 in (74a) führt zum exo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (I). Durch Umlagerung des Homoallylions (74) bildet sich das symmetrische Allylcarbeniumion (75), welches durch Addition eines Bromidions das exo-2-Brombicyclo[3.2.1]oct-3-en (II) liefert. Beim Stehenlassen ionisiert (II) immer wieder zum Ion (75), das durch Wanderung der C1-C2-Bindung und Koordination eines Bromidions auf derselben Seite zum endo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en führt. Bei dieser thermodynamisch kontrollierten Reaktion, die vermutlich über ein Kontaktionenpaar verläuft, entsteht aus dem Bicyclo[3.2.1]octylsystem das stabilere Bicyclo[2.2.2]-octylsystem.

Der erste Schritt der Bromwasserstoff-Addition an das Dien (55) entspricht somit der Anlagerung von HBr an Norbornadien (28) [47, 48]. Bei dieser von Winstein [47] untersuchten Addition bildet sich zuerst das Homoallylkation (76), welches ein Bromidion an C2 oder C5 unter Bildung von exo-5-Bromnorbornen (77) und exo-2-Bromnortricyclen (78), addieren kann. Hier unterbleibt aber die Umlagerung zu einem symmetrischen Allylcarbeniumion, das einen hochgespannten Vierring enthalten würde.



Bei der Hydrolyse des exo-Bromides (I) in 70 %-igem Dioxan entsteht intermediär wieder das Homoallylkation (74) und geht durch Wasseranlagerung an C5 in den tricyclischen endo-Alkohol (VIII) über. Nach LeBel [45] kommt dieser Verbindung (VIII) die angegebene endo-Konfiguration zu. Es ist daher anzunehmen, dass das zuerst gebildete unsymmetrische Kation (74a) in die symmetrische Form (74b) übergeht. Die endo-Seite dieses tricyclischen Systems ist nach LeBel weniger gehindert, wie aus der Equilibrierung [45] von exo- und endo-Tricyclo-[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-ol (VIII) mit Aluminiumisopropylat hervorgeht, denn dabei entsteht bevorzugt die Endoform (VIII).

Die Hydrolyse des Allylbromides (II) führt wieder über das symmetrische Allylkation (75), welches durch Koordination von Wasser in den Allylalkohol (X) übergeht.

Wie die anschliessend zu besprechenden Resultate der kinetischen Messungen zeigen, führt die Ionisation des endo-Bromides (III) direkt zum symmetrischen Allylkation (75), welches wie oben durch Wasseranlagerung den Alkohol (X) liefert. Da die Bromide (II) und (III) zur selben Allylzwischenstufe (75) ionisieren, ist die Bildung desselben Alkohols (X) plausibel. Eine solche gekoppelte Wagner-Meerwein-Allylumlagerung wurde erstmals von Gagneux [41] (S. 16) beim Dibromid (56) und später auch von Goering [43, 44] beim endo-Tosylat (63) beobachtet. Die treibende Kraft dieser Umlagerung ist zweifellos die Bildung des energetisch günstigen Allylcarbeniumions. Goering erhielt bei der Acetolyse [44] (S. 17) von optisch aktivem endo-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2-yl-tosylat (III, OTs statt Br) die racemische Form des Allylacetates (X, AcO statt OH),

womit er die Symmetrie des Allylions (75) bewies. Die ausschliessliche Bildung des exo-Produktes dürfte auf die geringe sterische Hinderung durch die Methylenbrücke zurückzuführen sein.

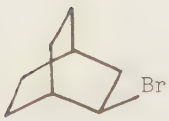
Die Resultate der kinetischen Messungen (Tab. 2, S. 33) zeigen, dass die Monobromide (I), (II) und (III) beträchtlich rascher hydrolysieren als das gesättigte 2-Brombicyclo[2.2.2]octan (VI).

Beim exo-Bromid (I) beträgt die Beschleunigung mehr als 10^4. Die Ionisation wird hier durch die Beteiligung der C2-3-π-Elektronen unter Bildung des Homoallylkations (74) unterstützt.

Im Falle des allylischen Bromides (II) beträgt die Beschleunigung sogar 10^7. Dieser für Allylhalogenide enorme Betrag dürfte einerseits auf die Symmetrie des intermediär entstehenden Allylcarbeniumions (75) zurückzuführen sein. Andererseits liegt das Bromatom in unmittelbarer Nähe einer C-H-Bindung der Methanobrücke und dürfte daher eine sterische Beschleunigung erfahren.

Das endo-Bromid (III) reagiert ca. 500 mal rascher als das gesättigte Analogon (VI), wobei ausschliesslich der umgelagerte Allylalkohol (X) entsteht. Es ist daher anzunehmen, dass die Ionisation mit der Umlagerung zum symmetrischen Allylion (75) gekoppelt ist.

Das gesättigte Bromid (VI) erleidet unter solvolytischen Bedingungen eine normale Ionisation zum sekundären Carbeniumion (VIa). Daher dürften die in Tabelle 2 (S. 33) verzeichneten $k_{rel.}$ Werte ein zuverlässiges Mass für die anchimeren Effekte bei der Ionisation der Bromide (I) und (III) und für Allylresonanz bei Verbindung (II) darstellen.



(VI)

(VIa)

Fig. 1 exo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (I)

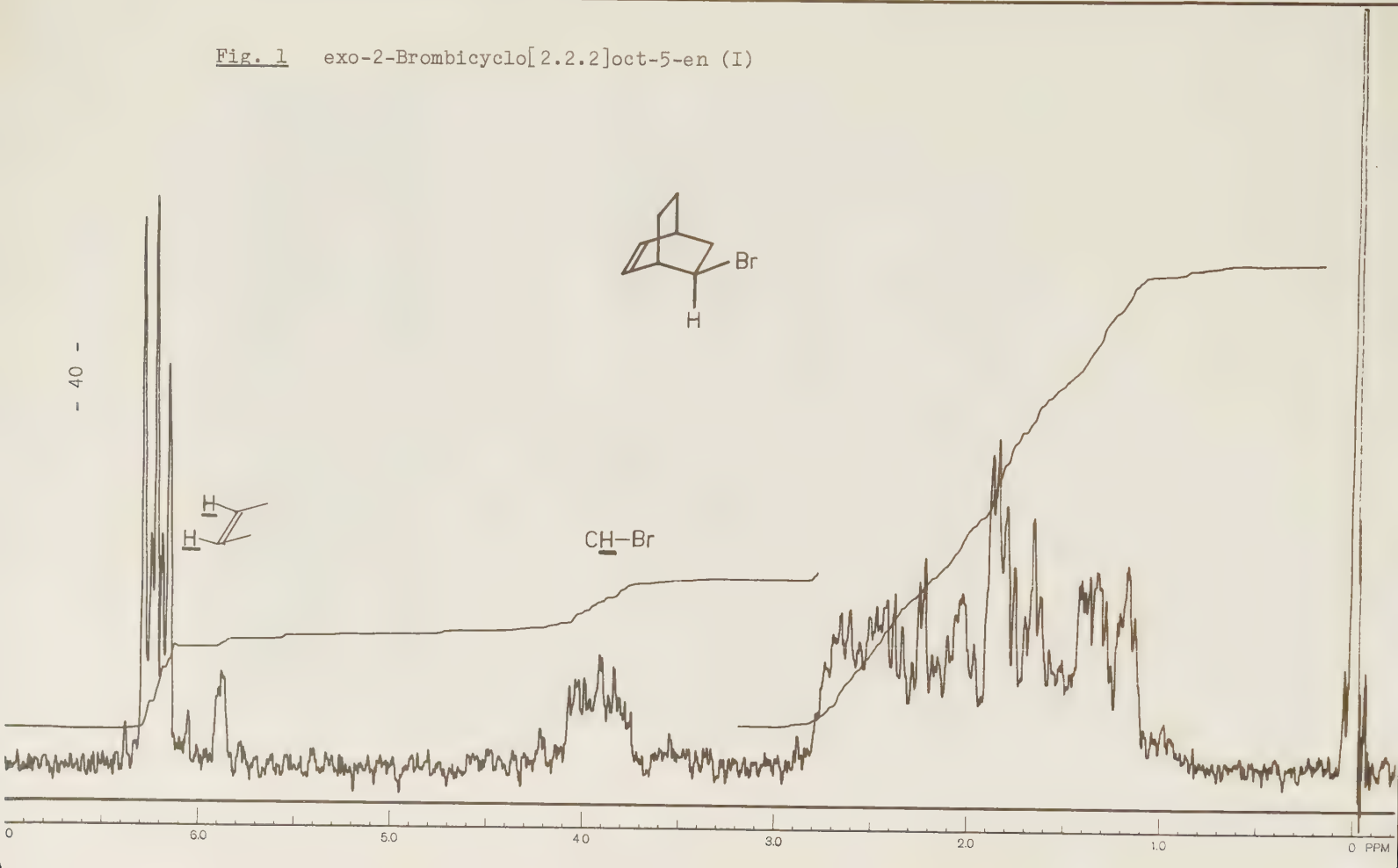


Fig. 2 exo-2-Brombicyclo[3.2.1]oct-3-en (II)

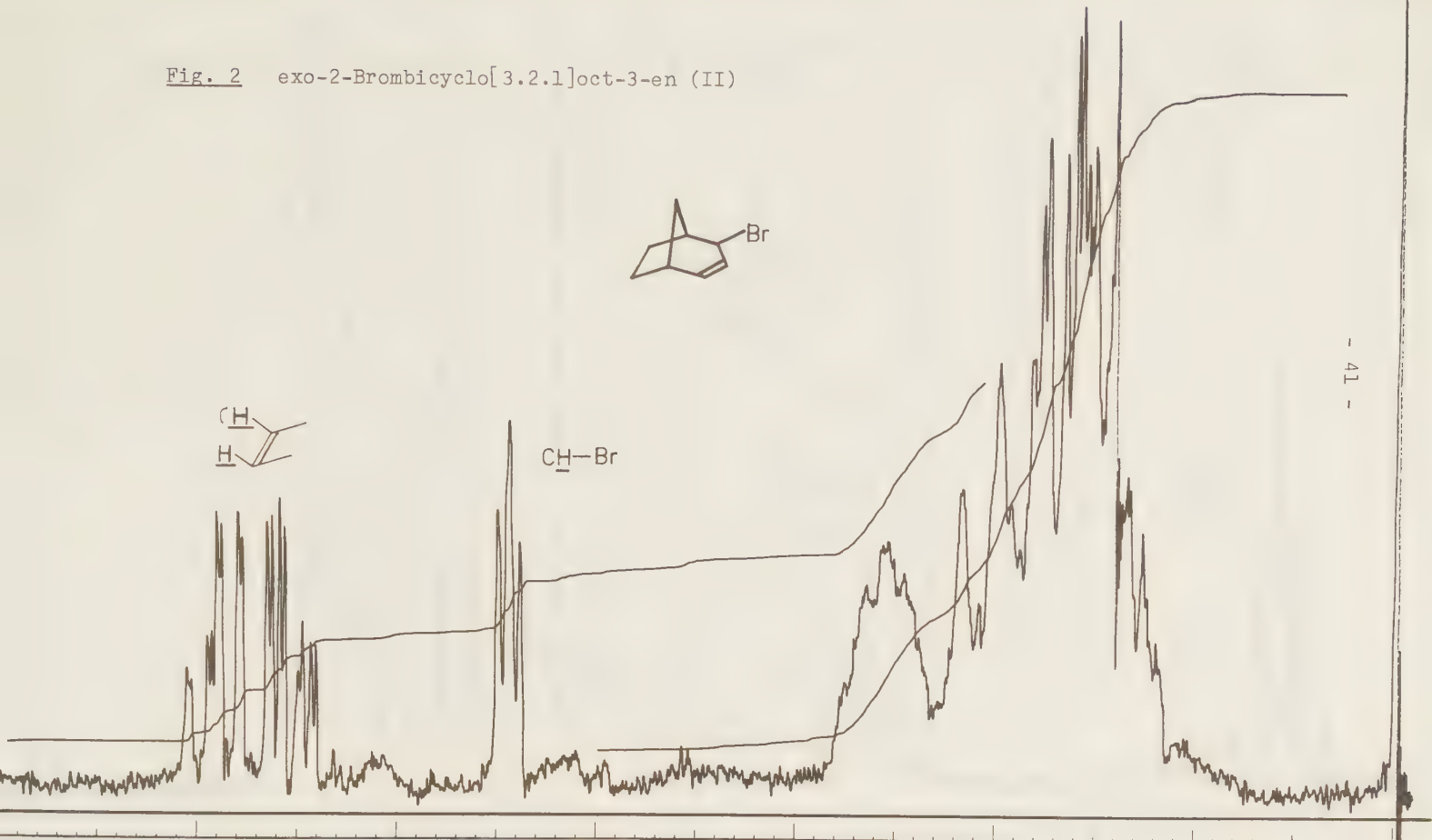
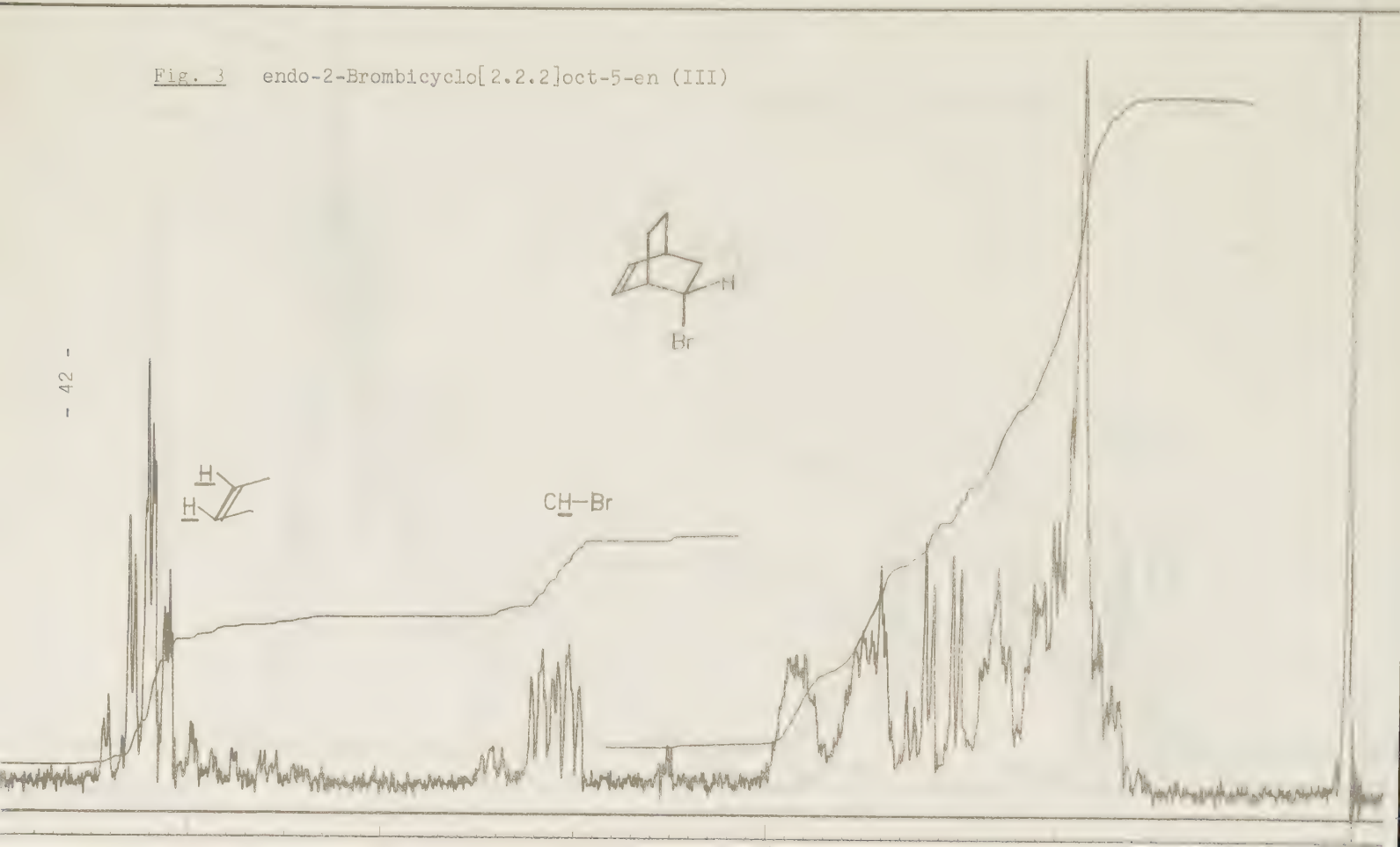


Fig. 3 endo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (III)



B. EXPERIMENTELLER TEIL

1. Allgemeines

Die Schmelzpunkte wurden, wenn nicht anders vermerkt, in einem gut gerührten Siliconölbad in zugeschmolzenen Kapillaren bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb 200° C $\pm$ 1°, darüber $\pm$ 2°.

Die Absorptionsspektren wurden im Spektrallabor des Institutes für Organische Chemie der Universität Basel durch Herrn K. Aegerter mittels folgender Geräte aufgenommen:

- NMR-Spektren auf einem Varian-A-60 (Firma Varian Aerograph)
- IR-Spektren auf einem PE-125-Spektrophotometer (Firma Perkin-Elmer)
- UV-Spektren auf einem Beckmann-UV-Spektrometer Mod. pk-2

Bei den NMR-Spektren wird die chemische Verschiebung in ppm bezogen auf TMS als interner Standard angegeben.

Die Elementaranalysen wurden im Mikrolabor des organisch-chemisches Institutes (Basel) durch Herrn E. Thommen ausgeführt.

Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Messbrücke der Firma Metrohm AG (Mod. Konduktoskop E 365 B) gekoppelt mit einem Metrohm-Schreiber (Mod. Labograph E 478) verwendet. Als Messzelle diente entweder eine Platinelektrode der Firma Metrohm oder (für Temperaturen über 80°) eine in diesem Institut entwickelte, hermetisch verschliessbare Druckzelle.

Die gaschromatographischen Analysen wurden auf einem Gerät der Firma Perkin-Elmer Mod. P-11 oder auf einem Aerograph Mod. HY-FI 600B (Varian Aerograph) ausgeführt. Es wurden folgende Säulen verwendet:

- Säule A : 10 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W aw DMCS (acid washed, dimethyl-chloro-silanised) 60-80 mesh Länge 1,5 m / Durchmesser 3 mm

- Säule B : 10 % Polyphenylether auf Chromosorb W aw DMCS 60-80 mesh Länge 1,5 m / Durchmesser 3 mm

Zur präparativen Trennung von Substanzgemischen diente ein Autoprep A-700 (Varian-Aerograph). Die 6 m langen Säulen hatten einen Durchmesser von 1 cm und waren mit 20 - 30 % Carbowax 20 M auf Chromosorb W (aw DMCS) gefüllt.

Die Bestimmung der Ausbeuten durch Gaschromatographie erfolgte allgemein durch Bestimmung der Peakfläche nach der Dreiecksmethode (Halbwertsbreite mal Höhe) und Berechnung der Gewichtsprozentanteile anhand von Eichkurven. Die Eichkurven, welche die Peakfläche als Funktion der eingespritzten Substanzmenge wiedergeben, wurden mit Hilfe von verschieden dosierten Mengen der einzelnen Verbindungen ermittelt. Die statistischen Schwankungen wurden durch Bestimmung von Mittelwerten aus 5 - 8 Messungen ausgeglichen. Die Genauigkeit der Eichkurve wurde anhand definierter Gemische der Komponenten überprüft. Die Eichkurven bewiesen, dass der Flammenionisations-Detektor linear anzeigte.

2. Synthesen

Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55) wurde nach dem Verfahren von Grob und Mitarbeiter [42, 49] hergestellt (siehe auch Schema 1).

Decarboxylierung von Bicyclo[2.2.2]oct-5-en-2,3-dicarbonsäure (58)

Die Decarboxylierung der Dicarbonsäure (58) erfolgte nach der von Wagner ausgearbeiteten Vorschrift. In einen mit Rührer, Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Thermometer ausgerüsteten 150 ml Vierhalskolben wurden 1,96 gr (0,01 Mol) Dicarbonsäure (58) [50], 15 ml abs. Benzol und 1,2 ml (0,015 Mol) abs. Pyridin vorgelegt. Unter starkem Rühren (bei 0° C) wurden 4,9 g (0,011 Mol) Bleitetraacetat *) zugegeben, wobei ein orangegelbes, heterogenes Reaktionsgemisch entstand. Das Reaktionsgefäss wurde durch Evakuieren und Einleiten von Stickstoff von Sauerstoff befreit und auf 80° C erwärmt, wobei eine homogene orangegelbe Lösung entstand. Nach einigen Minuten setzte die CO_2-Entwicklung ein und liess nach ca. 45 Min. nach. Das Reaktionsgemisch wurde vom ausgefallenen Bleidiacetat abfiltriert und letzteres mit wenig Benzol gewaschen. Das mit Aether auf ca. 300 ml verdünnte Filtrat wurde zweimal mit je 30 ml 2N HNO_3 und dreimal mit 20 ml 2N NaOH extrahiert und anschliessend mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Die so erhaltene benzolische Lösung enthielt aufgrund der gaschromatographischen Analyse ca. 8 % Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55).

---

*) Das bei Fluka käufliche Bleitetraacetat wurde unmittelbar vor Gebrauch aus abs. Eisessig umkristallisiert und am Hochvacuum vom Eisessig befreit (Reinheit: ca. 99,5 %).

Anlagerung von Bromwasserstoff an Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (55)

In einem mit Rückflusskühler und Tropftrichter ausgerüsteten 50 ml 2-Halskolben wurde die Lösung von 4,24 g (0,04 Mol) Dien (55) in 10 ml abs. Aether mit einem Eisbad auf 0° C abgekühlt und die zur Absättigung einer Doppelbindung von (55) erforderliche Menge einer ätherischen HBr-Lösung (0,044 Mol) *) langsam zugetropft. (Die Reaktion ist stark exotherm). Nach beendetem Zutropfen (ca. 20 Min.) wurde das Reaktionsgemisch noch 10 Min. bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann bei 12 Torr von Aether und überschüssiger HBr befreit. Der gelbe ölige Rückstand wurde noch dreimal mit je 20 ml abs. Aether versetzt und die Lösung jeweils im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wurde in n-Hexan gelöst und mittels Gaschromatographie in die zwei isomeren Bromide (I) und (II) im Verhältnis 43 : 57 (farblose Oele) aufgetrennt (Ausbeute quantitativ). Bei längerem Stehen des Bromidgemisches lagerte sich das Bromid (II) teilweise in ein drittes Isomeres (III) um, wie gaschromatographisch festgestellt werden konnte. Durch präparative Gaschromatographie wurde auch das Bromid (III) abgetrennt. Auf Säule A (linear programmierte Temperatur 50 - 130° C, Aufheizgeschwindigkeit: 3° C/min., Gasfluss: 35-40 ml (N_2/min.) betrugen die Retentionszeiten für (I) 22,7 Min., für (II) 27,0 Min. und für (III) 25,4 Min.

---

*) Das verwendete HBr (Fluka purum) wurde zur Reinigung und Trocknung durch eine Waschflasche mit abs. Tetralin und anschliessend über P_2O_5 geleitet. Vor Gebrauch wurde eine Probe der ätherischen HBr-Lösung, zur Bestimmung der Konz., mit NaOH titriert.

Analyse des gaschromatographisch gereinigten Bromidgemisches:

$C_8H_{11}Br$	Ber.	C	51,36	H	5,93	Br 42,72 %
(187,08)	Gef.	C	51,46	H	5,94	Br 42,91 %

NMR-Spektren: (in CS_2)

exo-Bromid (I): Komplexe Absorption bei δ = 1,1 - 2,85 ppm (8 H), Multiplett mit Zentrum bei δ = 3,95 ppm (1 H) (-CHBr), Multiplett mit Zentrum bei δ = 6,25 ppm (2 H) (Vinylprotonen).

endo-Bromid (III): Komplexe Absorption bei δ = 1,15 - 3,0 ppm (8 H), Multiplett mit Zentrum bei δ = 4,1 ppm (1 H) (CHBr) und Multiplett mit Zentrum bei δ = 6,2 ppm (2 H) (Vinylprotonen).

Allyl-Bromid (II): Komplexe Absorption bei δ = 1,1 - 2,83 ppm (8 H), Triplett mit Zentrum bei δ = 4,45 ppm (1 H) (CHBr) und Multiplett mit Zentrum bei δ = 5,7 ppm (2 H) (Vinylprotonen).

Hydrierung des Bromides (I) (exo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en)

95 mg (0,05 Mol) Bromid (I) wurden in 6 ml Cyclohexan gelöst und über 20 mg Platin (nach Adams) hydriert. Nach ca. 30 Min. war das für die Absättigung einer Doppelbindung erforderliche Volumen Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde über Cellite filtriert und das Filtrat

sorgfältig am Wasserstrahlvakuum eingedampft. Das gaschromatographisch einheitliche (Säule A) kristalline Produkt (Ausbeute 88 %) wurde sublimiert und war aufgrund des Smp. 167-169° C des Mischsmp. und des NMR-Spektrums identisch mit authentischem 2-Brom-Bicyclo[2.2.2]octan (IV). Letzteres wurde nach einer Vorschrift von Doering und Farber [52] hergestellt (Lit. Smp. 169° C).

Hydrierung des Bromides (III) (endo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]-oct-5-en)

Diese erfolgte wie bei Bromid (I) und lieferte ebenfalls 2-Brom-Bicyclo[2.2.2]octan (VI) in 92 %iger Ausbeute (Smp. 167-168° C).

Hydrierung des Bromides (II) (2-Brom-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en)

Die analoge Hydrierung von Bromid (II) ergab in 80 %-iger Ausbeute kristallines 2-Brom-Bicyclo[3.2.1]octan. Nach einmaliger Sublimation Smp. 38-40° C (Lit. [52] Smp. 39 - 41° C).

$C_8H_{13}Br$	Ber.	C	50,81	H	6,93 %
(189,08)	Gef.	C	50,62	H	6,91 %

Diels-Alder-Reaktion von Cyclohexa-1,3-dien mit Vinylbromid

8,2 g (0,1 Mol) frisch destilliertes Cyclohexa-1,3-dien wurden mit 16 g (0,15 Mol) Vinylbromid *) und unter

*) Vinylbromid wurde nach einer Vorschrift von P.N. Kogermann Org. Synth. Vol. 52 S. 5062 hergestellt.

Zusatz von einigen Kristallen Hydrochinon in ein Glasbombenrohr eingeschmolzen [53, 54] und ca. 40 Std. in einem Autoklaven auf 135-140° erhitzt. Die resultierende gelbe Lösung wurde durch Einengen am Vakuum von nicht umgesetzten Vinylbromid und Cyclohexadien befreit, mit n-Hexan verdünnt (1:1) und durch präparative Gaschromatographie in 6 Fraktionen aufgetrennt. Drei dieser Fraktionen waren identisch mit den Bromiden (I), (II) und (III), wie durch Vergleich der NMR-Spektren bewiesen wurde. Ausbeute an Monobromid-Gemisch: ca. 20 %.

3. Präparative Solvolysen

Für die präparativen Solvolysen wurden 0,01 molare Lösungen der Bromide (I), (II) und (III) in 70 Vol. %igem Dioxan unter Zusatz von 2 Moläquivalenten Triäthylamin umgesetzt. Es wurde versucht, annähernd die gleichen Bedingungen einzuhalten wie bei den kinetischen Messungen (vgl. S. 33). Die Reaktionsprodukte wurden in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Pentan aus der wässrigen Lösung extrahiert.

exo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en (I)

187 mg (1 mMol)I wurden in 100 ml 70 %igem Dioxan, das 2 mMol Triäthylamin enthielt, gelöst und während 130 Min. (ca. 10 Halbwertszeiten) im thermostatisierten Wasserbad auf 50° C erwärmt. Die Reaktionslösung wurde anschliessend mit Wasser verdünnt und in einem Kutscher-Steudel-Apparat 24 Std. mit Pentan extrahiert. Nach Trocknen des Pentanextraktes über $MgSO_4$ wurde dieses sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne eingedampft. Der gaschromatographisch einheitliche, farblose, kristalline Rückstand bestand aus endo-Tricyclo[2.2.2.$0^{2.6}$]octan-3-ol (VIII). Smp. nach einmaliger Sublimation 124 - 126° C (Lit. [57] 125 - 127,1° C); Ausbeute 94 %.

$C_8H_{12}O$	Ber.	C	77,37	H	9,74 %
(124,18)	Gef.	C	77,13	H	9,87 %

NMR-Spektrum: Kein Signal eines Vinylprotons, dafür eines bei δ = 0,9 ppm (vgl. Lit. [57]), welches den Cyclopropylprotonen zugeordnet wird.

Oxidation von endo-Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-ol (VIII)

62 mg (0,5 mMol) Alkohol (VIII) wurden in 3 ml CH_2Cl_2 mit 1 g aktivem MnO_2 (nach Attenburrow [59]) während ca. 8 Std. bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach Filtration der Lösung über Cellite wurde das Methylenchlorid sorgfältig über eine Vigreux-Kolonne abgedampft. Es blieben 55 mg (92 %) Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-on zurück. Smp. nach einmaliger Sublimation 42 - 45° (Lit. [45] 41 - 44° C).

UV-Spektrum: λ max (EtOH) = 280 nm (log ε = 74)
(Lit. [45]) λ max (EtOH) = 281 nm (log ε = 63)

IR-Spektrum: 1725 cm^{-1} (C=O) (Lit. [45] 1724 cm^{-1})

endo-2-Brom-Bicyclo[2.2.2]oct-5-en (III)

187 mg (1 mMol) (III) wurden auf der beim exo-Bromid (I) beschriebenen Weise während ca. 3 Std. bei 90° C solvolysiert. Das gaschromatographisch einheitliche exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X) schmolz nach der Sublimation bei 86 - 88° C (Lit. [56] 87,2 - 88,2° C), Ausbeute 90 %.

NMR-Spektrum: Komplexe Absorption bei δ = 0,85 - 2,6 ppm (9 H), Triplett bei δ = 3,5 - 3,69 ppm (1 H) (H-C-OH), Multiplett bei δ = 5,2 - 6,13 ppm (2 H) (Vinylprotonen).

$C_8H_{12}O$	Ber.	C 77,37	H 9,74 %
(124,18)	Gef.	C 77,13	H 9,87 %

p-Nitro-Benzoat von (X): nach Sublimation Smp. 78 - 80° C, (Lit. [56] 78 - 79° C, Lit. [60] 81 - 81,5° C).

Oxidation von exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X)

62 mg (0,5 mMol) Alkohol (X) wurden wie bei Alkohol (VIII) beschrieben mit MnO_2 oxidiert. Es wurde dabei gaschromatographisch einheitliches Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (XI) als farbloses Oel erhalten (Ausbeute 87 %).

UV-Spektrum: λmax (EtOH) 228 nm (log ε = 3,89)
(Lit. [56] λmax 227 nm (log ε = 3,98)

2-Brom-bicyclo[3.2.1]oct-3-en (II)

187 mg Bromid (II) wurden analog (I) während ca. 15 Min. bei 15° C hydrolysiert. Die Extraktion der Reaktionslösung im Apparat nach Kutscher-Steudel ergab gaschromatographisch einheitliches exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (X), welches auf Grund des Smp., Mischsmp., der NMR- und IR-Spektren mit dem aus Bromid (III) erhaltenen Alkohol (X) identisch war (Ausbeute 82 %). Die Oxidation dieses Alkohols mit MnO_2 (analog wie oben) führte ebenfalls zum oben beschriebenen Keton, Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on (XI). (UV- und NMR-Spektren waren identisch mit obigem Keton (XI).

4. Kinetische Messungen

Die Bestimmung der RG-Konstanten der Hydrolysen von Verbindung (I), (II), (III) und (IV) erfolgte nach der in diesem Labor bereits mehrfach angewandten konduktometrischen Methode [66]. Die für die Messtemperaturen von 0 - 100° C verwendeten Thermostaten zeigten eine Temperaturkonstanz von $\pm$ 0,03° C. Als Solvolysenmedium diente 70 %iges Dioxan, das durch Mischen von 700 ml abs. Dioxan (gereinigt nach Hess und Frahm) und 300 ml bidestilliertem Wasser bereitet wurde. Die Dichte D^{20}_4 des Lösungsmittels betrug 1,04 g/cm^3 (Lit. [67]: D^{20}_4 = 1,0413 g/cm^3). Für die kinetischen Messungen wurden 10^{-3} molare Lösungen der Bromide unter Zusatz von 2 Moläquivalenten Triäthylamin in 70 %igem Dioxan eingesetzt. Die während der Reaktion auftretende Aenderung der Leitfähigkeit der Lösungen wurde mit einer Platinelektrode, verbunden mit einem Konduktometer und einem Schreiber, gemessen und aufgezeichnet.

Die RG-Konstanten erster Ordnung wurden mittels eines Computers (Digital PDP-9) (Programm siehe S. 56) aus der zeitlichen Aenderung der Leitfähigkeitswerte berechnet. Die Resultate der kinetischen Messungen sind in Tabelle 2 S. 33 zusammengefasst.

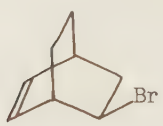
C. ZUSAMMENFASSUNG

Wie früher in diesem Laboratorium gefunden wurde, beeinflussen sich im Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien (1) die beiden Doppelbindungen gegenseitig. Diese, als Homokonjugation bezeichnete Wechselwirkung zweier nicht konjugierter Doppelbindungen äussert sich bei der Addition von Brom (Diss. A. Gagneux 1957), aber auch bei der UV-Absorption und im Photoelektron-Spektrum.

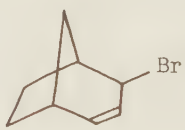
In der vorliegenden Arbeit wurde die Anlagerung von Bromwasserstoffsäure an das Dien (1) untersucht, die Struktur der gebildeten Monobromide geklärt und deren Hydrolyse-Geschwindigkeit und Produkte in 70 % Dioxan bestimmt.

(1)

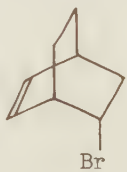
Die Addition von HBr an das Dien (1) in Aether liefert exo-2-Brombicyclo[2.2.2]oct-5-en (2) und 2-Brombicyclo-[3.2.1]oct-3-en (3) im Verhältnis 43 : 57. Beim Stehen lagert sich letzteres in das isomere endo-2-Brombicyclo[2.2.2]-oct-2-en (4) um. Die Trennung dieser instabilen Bromide gelingt nur mittels Gaschromatographie.



(2)

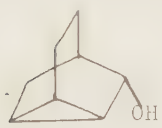


(3)

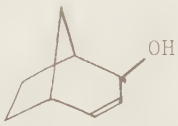


(4)

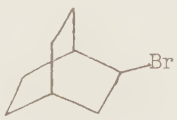
Bei der Hydrolyse liefert das exo-Bromid (2) endo-Tricyclo[2.2.2.$0^{2,6}$]octan-3-ol (5). Das endo-Bromid (4) und das Allylbromid (3) führen hingegen ausschliesslich zu exo-Bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-ol (6), wie durch chemische und spektroskopische Methoden festgestellt wurde. Schliesslich verhalten sich die RG-Konstanten der drei Bromide (2), (3) und (4) zum gesättigten 2-Brombicyclo-[2.2.2]octan (7) wie $2{,}5 \cdot 10^4 : 1{,}3 \cdot 10^7 : 5{,}5 \cdot 10^2$.



(5)



(6)



(7)

(8)

(9)

(10)

Bildung und Hydrolyse der drei Bromide können auf Grund eines intermediären Homoallyl-Kations (8), welches einerseits in die symmetrische Variante (9) und anderseits durch Umlagerung in das symmetrische Allyl-Kation (10) übergeht, in plausibler Weise erklärt werden. Die stark erhöhte RG wird im Falle des exo-Bromides (2) durch Homoallyl-Resonanz erklärt, im Falle des endo-Bromides (4) durch eine beschleunigte gekoppelte Wagner-Meerwein-Allyl-Umlagerung. Die hohe RG des Allylbromides (3) ist für diese Strukturklasse charakteristisch.

Aufbau des Computer-Programms zur Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten einer Reaktion erster Ordnung.

Folgendes Programm dient der Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen. Es beruht auf dem Verfahren von E.A. Guggenheim [62].

1. Der Computer rechnet für jeden eingegebenen Messwert eine RGK (k) aus nach Gleichung [1]:

$$k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{c_{\infty 1} - c_o}{c_{\infty 1} - c_t} \qquad [1]$$

$c_{\infty 1}$ = letzter eingegebener Messwert mal 1,1

c_o = erster eingegebener Messwert mal 0,999

Aus dieser Reihe von RGK-Werten wird der Mittelwert (k_M) errechnet. Mit Hilfe dieses Mittelwertes wird eine ungefähre Halbwertszeit (T) nach Gleichung [2] bestimmt.

$$T = \frac{\ln 2}{k_M} \qquad [2]$$

2. Dann bestimmt der Computer die drei optimalen Punkte (c_1, c_2, c_3) zwischen 0.5 und 2.5 T zur Berechnung von $c_{\infty 2}$ aufgrund von Gleichung [3]:

$$c_{\infty 2} = c_1 + \frac{(c_2 - c_1)^2}{2c_2 - c_3 - c_1} \qquad [3]$$

c_1 = Messwert bei 0,5 T

c_2 = Messwert bei 1,5 T

c_3 = Messwert bei 2,5 T

3. Lineare Regression: $c_{\infty 2}$ wird in Gleichung [4] solange variiert, bis die Summe der Abweichungsquadrate der einzelnen Messwerte minimal ist. Sobald dies erreicht ist, werden die Resultate (mittels Gleichung [1]) ausgerechnet und ausgedruckt.

$c_{\infty 2} - c_t = (c_{\infty 2} - c_o) \cdot e^{-kt}$ wird logarithmiert zu

$$\ln(c_{\infty 2} - c_t) = \ln (c_{\infty 2} - c_o) - k \cdot t \qquad [4]$$

4. Weitere Einzelheiten sind aus dem Listing S. 58 ff zu erfahren.

```
C     BERECHNUNG DER RG-KONSTANTEN 1. ORDNUNG
C     ***************************************
C     AUS LEITFAEHIGKEITSMESSWERTEN
C     ***************************************
C     FOLGENDES PROGRAMM DIENT DER AUSWERTUNG KINETISCHER MESSUNGEN AUS
C     KONDUKTOMETRISCH ERMITTELTEN MESSWERTEN.
C     DAS PROGRAMM IST AUF REAKTIONEN ERSTER ORDNUNG BESCHRAENKT.
C     INPUT...
C     1. KARTE = TITELKARTE.
C     STEHT AUF DER TITELKARTE IN KOLONNE 80 EIN *, WIRD DIE KURVE
C     GEPLOTTET, STEHT EIN T, WERDEN DIE ZWISCHENRESULTATE AUF DEM
C     TELETYPER AUSGEDRUCKT.
C     2. UND FOLGENDE KARTEN:
C     DAS PROGRAMM ENTHAELT EINE EINLESEROUTINE, WELCHE GESTATTET, DIE
C     MESSWERTE IN BELIEBIGEM FORMAT UND BELIEBIGER REIHENFOLGE
C     EINZULESEN. BEGINNEND MIT DEM ZEITWERT WERDEN ALLE MESSWERTEPAARE
C     AUFEINANDERGEREIHT.
C     ZWISCHEN ZWEI ZAHLEN MUSS EIN BLANK GESETZT WERDEN. ZUM BEISPIEL..
C     15 12.125 16. 75,53
C     ...WIRD INTERPRETIERT ALS...
C     ZEIT(1)=15.0 MIN, LEITF.(1)=12.125 EINHEITEN
C     ZEIT(2)=16.0 MIN, LEITF.(2)=75.53 EINHEITEN
C     USW.
C     DIE MESSUNG WIRD ALS VOLLSTAENDIG EINGELESEN ERACHTET, WENN AUF
C     DER LETZTEN DATENKARTE NACHEINANDER MINDESTENS 5 BLANKS STEHEN.
C     DIE REIHENFOLGE DER MESSWERTEPAARE IST GLEICHGUELTIG, DA SIE NACH
C     STEIGENDER ZEIT GEORDNET WERDEN.
C     FALLS EIN UNVERSTAENDLICHES ZEICHEN AUF EINER DATENKARTE STEHT,
C     SO DRUCKT DER TELETYPER ALS FEHLERMELDUNG DIE NUMMERN DER DATEN-
C     KARTE UND DER KOLONNE, IN DER SICH DIESES ZEICHEN BEFINDET,HERAUS.
C     NACH DER SORTIERUNGSROUTINE WIRD DARAUF GEPRUEFT, OB DIE
C     LEITFAEHIGKEITSWERTE STETIG STEIGEN. IST DIES NICHT DER FALL,
C     SO WIRD EBENFALLS EINE FEHLERMELDUNG AUSGEDRUCKT.
C     DATENKANAELE:
C     INPUT:  (5) = CARDREADER
C     OUTPUT: (6) = LINEPRINTER
C             (7) = TELETYPER (FUER FEHLERMELDUNGEN UND ZWISCHENRESULTATE)
C             (4) = PLOTTER
C     BENOETIGTE SUBROUTINEN
```

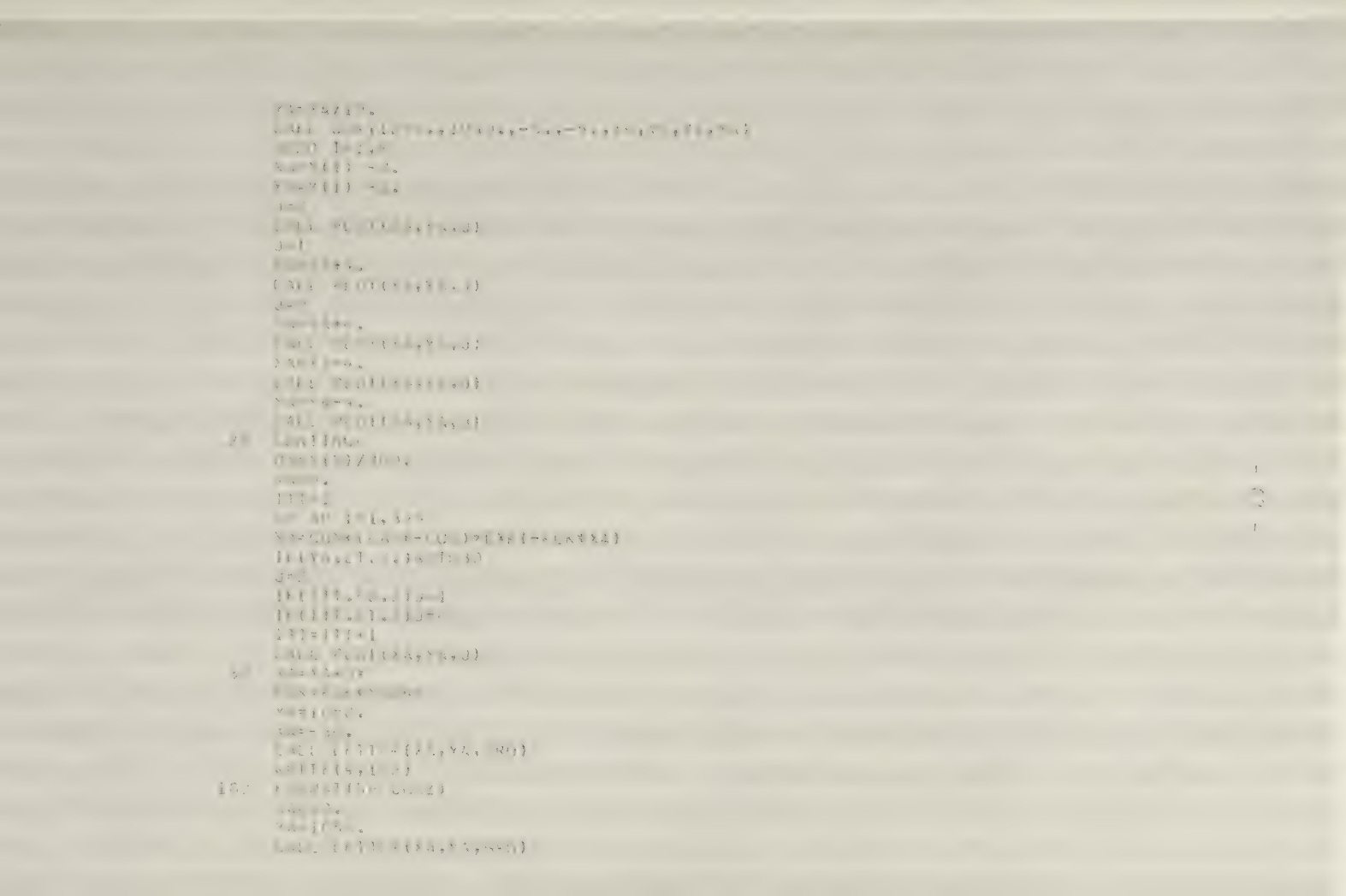
```
KURVEN UND PUNKTE)
DINATENSYSTEMS)
[illegible]
OH RESULTATE/1H , 9(1H-)///)
[illegible]
ENE DATEN/1H ,18(1H-)//10H   ZEIT(I),2X,8HLEITF
[illegible]
TFAEHIGKEIT NIMMT VOM ,I3, 5H. ZUM,I3,25H. MESS
[illegible]
```

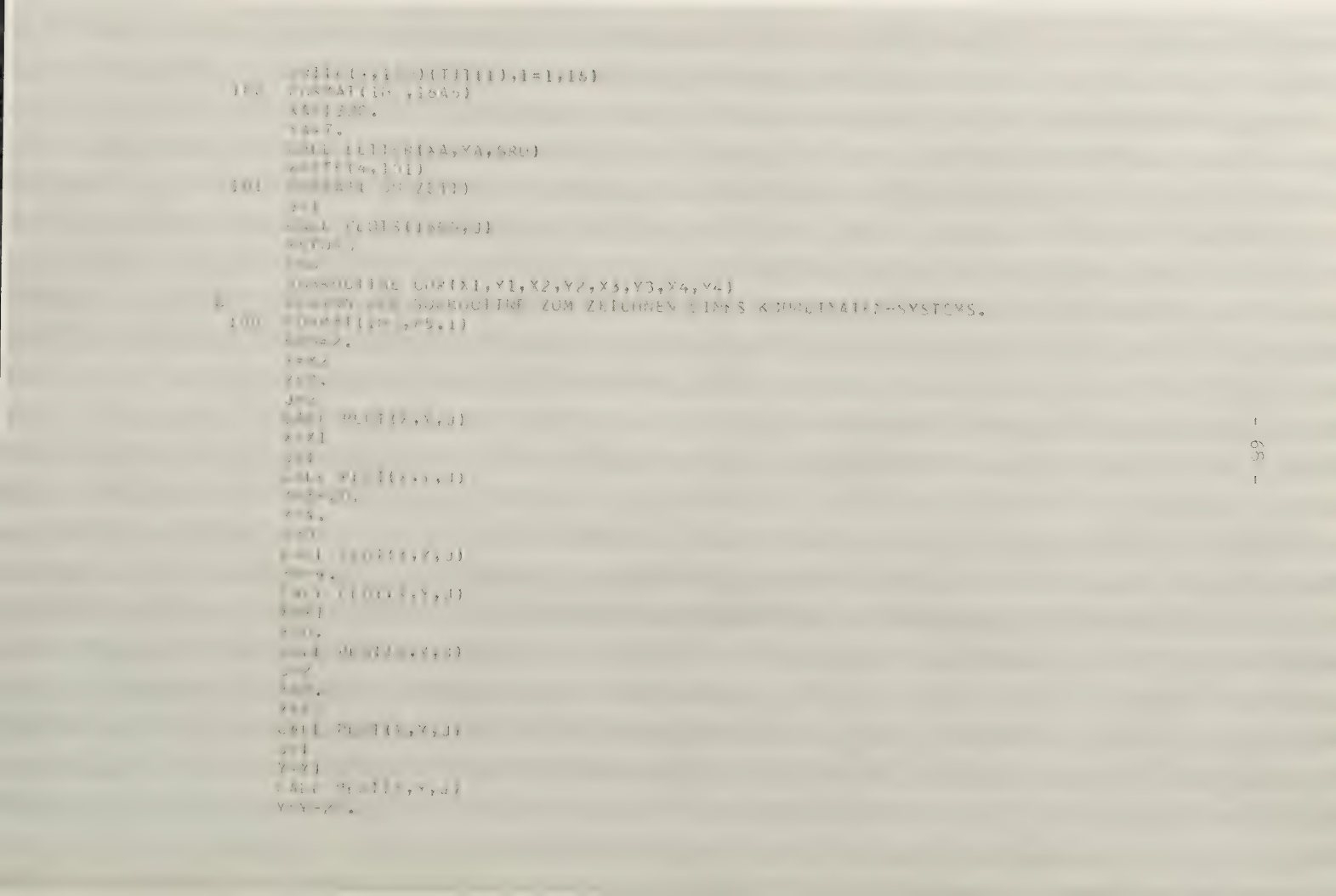
```
      IF(ABS(ZEITC-ZEIT(I)).LT.1.E-04)IZEIC=I
  220 CONTINUE
      IF(IZEIC.NE.0)GOTO4
      DO230 I=1,IZEIB
      IF(ZEIT(I).LT.ZEITC)IZEIC=I
  230 CONTINUE
      IZEID=IZEIC+1
      DATA=ZEIT(IZEID)-ZEIT(IZEIC)
      DATA=(ZEITC-ZEIT(IZEIC))/DATA
      C2=CONZ(IZEIC)+DATA*(CONZ(IZEID)-CONZ(IZEIC))
      GOTO 5
    4 C2=CONZ(IZEIC)
    5 C1=CONZ(IZEIA)
      C3=CONZ(IZEIB)
      CON=C2-C1
      CON=CON*CON/(2.*C2-C1-C3)+C1
      SUM1=0.
      DO 240 I=IZEIA,IZEIB
      FAKT=CONZ(I)-CON
      RAT(I)=FAKT*EXP(KGK*ZEIT(I))+CON
  240 SUM1=SUM1+RAT(I)
      MAT=IZEIB-IZEIA+1
      CANF=SUM1/FLOAT(MAT)
      SIM=1.E+30
C     BEGINN DER ITERATIONEN. CON (LEITFAEHIGKEITSWERT FUER
C     ZEIT(CON)=UNENDLICH) WIRD IN DER LOGARITHMISCHEN FUNKTION SOLANGE
C     VARIIERT, BIS DIE STREUUNG DER MESSWERTE MINIMAL IST.
      ITT=0
      FAKTOR=1.001
      CON=CON/1.001
      ICHECK=1
    6 CON=CON*FAKTOR
      ITT=ITT+1
      SIMME=SIM
      DO250 I=1,N
      ARG=CON-CONZ(I)
      IF(ARG.LE.0.)ARG=1.E-05
  250 RAT(I)=ALOG(ARG)
      CALL LINREG(ZEIT,RAT,N,ABSCH,STEIG,XA,YA,SIM,R)
```

```
      RGK=-STEIG
      IF(ENTF.EQ.TEST)WRITE(7,106)SIM,R,CUN,RGK
      IF(ICHECK.EQ.2)GOTO99
      IF(SIM.LT.SIMML)GOTO8
   18 IF(FAKTOR.EQ.0.99999)GOTO15
      IF(FAKTOR.EQ.1.0001)GOTO17
      IF(FAKTOR.EQ.0.999)GOTO16
      IF(FAKTOR.EQ.0.9999)GOTO20
      IF(FAKTOR.EQ.1.00001)GOTO22
      IF(ITT.GT.3)GOTO19
      FAKTOR=0.999
      GOTO8
   16 FAKTOR=1.0001
      GOTO8
   17 FAKTOR=0.99999
      GOTO8
   19 FAKTOR=0.9999
      GOTO8
   20 FAKTOR=1.00001
      GOTO8
   15 ICHECK=1
      FAKTOR=1./0.99999
      GOTO8
   22 ICHECK=2
      FAKTOR=1./1.00001
      GOTO8
C     ENDE DES ITERATIONSPROZESSES.
C     BERECHNUNG DER ENDGUELTIGEN RESULTATE.
   99 CANF=CON-EXP(ABSCH)
      DO400 I=1,N
      RAS=CON-(CON-CANF)*EXP(-RGK*ZEIT(I))
      RIV=CONZ(I)-RAS
  400 WRITE(6,119)I,ZEIT(I),CONZ(I),RAS,RIV
      YA=100.*YA/RGK
      WRITE(6,124)
      TAU=ALOG(2.)/RGK
      TIC=60.*TAU
      RON=RGK/60.
      WRITE(6,130)ITT
```

```
      WRITE(6,113)CANF
      WRITE(6,108)CUN
C     BEGINN DER SUBROUTINE ZUR AUSFUEHRUNG DER LINEAREN REGRESSION.
C     A=ACHSENABSCHNITT
C     AA= VERTRAUENSGRENZE VON A
C     BB= VERTRAUENSGRENZE VON B
C     SY=MITTLERE ABWEICHUNG DER MESSPUNKTE VON DER BERECHNENTEN GERADEN
      DOUBLE PRECISION SUMX,SUMY,SUMX2,SUMXY,SUMY2,Q,XI,YI,XIN,DET
      DIMENSION X(100),Y(100)
      SUMX=0.000
      DO 10 I=1,N
      SUMX=SUMX+XI
   10 SUMXY=SUMXY+XI*YI
```

```
      A=SNGL(XI)
      B=XIN*SUMXY-SUMX*SUMY
      YI=B/DET
      B=SNGL(YI)
      C=SUMY2-XI*SUMY-YI*SUMXY
      SY=SNGL(C)/(XN-2.)
      SY=SQRT(SY)
      SA=SY*SQRT(SNGL(SUMX2/DET))
      SB=SY*SQRT(XN/SNGL(DET))
      Q=YI*YI*DET
      S=Q/(YIN*SUMY2-SUMY*SUMY)
      R=SQRT(SNGL(S))
      RETURN
      END
      SUBROUTINE KINL(X,Y,N,PGR,TIT,CUN,CANF)
C     ANSINN DER SUBROUTINE ZUM PLOTTEN DER KURVEN UND MESSPUNKTE.
      DIMENSION TIT(10),X(100),Y(100)
      J=0
      CALL PLOTS(1800,J)                                                    1
      XA=120.                                                               I
      XB=50.                                                                I
      CALL PLOT(XA,XB,-1)                                                   I
      GRU=3.
      NX=IFIX(X(N)/10.+1.)
      NY=IFIX(Y(N)/10.+1.)
      XA=FLOAT(NX)*10.
      YA=FLOAT(NY)*10.
      IF(YA.LT.CUN)YA=FLOAT(IFIX(CUN/10.+1.))*10.
      XGRM=1000./XA
      YGRM=1000./YA
      XA=XA/XGRM
      DO 10 I=1,N
      X(I)=X(I)*XGRM
   10 Y(I)=Y(I)*YGRM
      CUN=CUN*YGRM
      CANF=CANF*YGRM
      XB=XA*XGRM/10.
      YB=YA*YGRM/10.
      XA=XA/10.
```





```
      IF(K.EQ.1)Y=[illegible].
      IF(I.NE.1)CALL PLOT(X,Y,J)
      J=1
      Y=0.
      IF(I.NE.1)CALL PLOT(X,Y,J)
      J=2
40    X=X-XS/10.
      XA=X-30.
      IF(ABS(X5).LT.0.001)GOTO20
      CALL [illegible](XA,Y,[illegible])
      WRITE(6,100)X5
20    X5=X5-X4
      RETURN
      END
```

Literaturverzeichnis

1) a) M. Hanack, H.-J. Schneider, Angew. Chem. 16, 709 (1967)
b) M. Hanack, H.-J. Schneider, Fortschr. chem. Forsch.
c) B. Capon, Quart. Rev. 18, 45 (1964)

2) H. Tanida, T. Tsuji, T. Irie, J. Amer. chem. Soc. 89, 1953 (1967)

3) N.L. Wendler in P. de Mayo: Molecular Rearrangement Bd. II S. 1075 Intersc. NY (1963)

4) S. Winstein, M. Simonetta, J. Amer. chem. Soc. 76, 18 (1954)

5) M. Hanack, Conformation Theory, Academic Press NY 167 (1965)

6) H. Hart, P.A. Law, J. Amer. chem. Soc. 86, 1957 (1964)

7) M. Julia et al. a) Bull. Soc. chim. France 1849 (1961)
b) Bull. Soc. chim. France 1735 (1960)
c) Bull. Soc. chim. France 1381 (1960)

8) G.D. Sargent Quart. Rev. 20, 301 (1966)

9) a) H.C. Brown, K.J. Morgan, F.J. Chloupek, J. Amer. chem. Soc. 87, 2137 (1965)
b) H.C. Brown, "The Transition State", Special Publ. Nr. 16, Chem. Soc. London (1962)
c) W. Hückel, J. prakt. Chem. 28, 27 (1965)

10) H.C. Brown, R.S. Fletcher, R.B. Johannesen, J. Amer. chem. Soc. 73, 211 (1951)

11) J.D. Roberts, V.C. Chambers, J. Amer. chem. Soc. 73, 5034 (1951)

12) H.C. Brown, G. Harn, J. Amer. chem. Soc. 78, 2735 (1956)

13) vgl. W. Lwowski, Angew. Chem. 70, 483 (1958)

14) K.L. Servis, J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 1331 (1965)

15) S. Winstein, H.M. Walborsky, K. Schreiber, J. Amer. chem. Soc. 72, 5795 (1950)

16) E.S. Gould, "Mech. u. Struktur in der org. Chemie" Verlag Chemie Weinheim S. 706

17) C.G. Bergstrom, S. Siegel, J. Amer. chem. Soc. 74, 145 (1952)

18) H. Hart, P.A. Law, J. Amer. chem. Soc. 86, 1957 (1964)

19) S. Winstein, E.M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 81, 4399 (1959)

20) M. Hanack, H.-J. Schneider, Tetrahedron 20, 1863 (1964)

21) M. Hanack et al., Liebigs Ann. Chem. 690, 98 (1965)

22) K.L. Servis, J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 87, 1331 (1965)

23) S. Winstein, Experientia Suppl. II, 137 (1955)

24) J.D. Roberts, W. Bennett, R. Armstrong, J. Amer. chem. Soc. 72, 3329 (1950)

25) S. Winstein, M. Shatavsky, C.J. Norton, R.B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 72, 5795 (1950)

26) M. Hanack, W. Kaiser, Liebigs Ann. Chem. 657, 12 (1962)

27) S. Winstein, M. Shatavsky, J. Amer. chem. Soc. 78, 2819 (1956)

28) H. Krieger, Suomen Kemistilehti 33 B, 183 (1960)

29) S.J. Cristol, W.K. Seifert, D.W. Johnson, J.B. Jurale, J. Amer. chem. Soc. 84, 3918 (1962)

30) M. Hanack, H. Eggensperger, R. Hähnle, Liebigs Ann. Chem. 652, 96 (1962)

31) P.v.R. Schleyer, J. Amer. chem. Soc. 80, 1700 (1958)

32) J.D. Roberts, C.C. Lee, W.H. Saunders jr., J. Amer. chem. Soc. 77, 3034 (1955)

33) S. Winstein, M. Shatavsky, J. Amer. chem. Soc. 78, 592 (1956)

34) S.J. Cristol, T.C. Morril, R.A. Sanchez, J. Amer. chem. Soc. 88, 3087 (1966)

35) S. Winstein, M. Shatavsky, C. Norton, R.B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. 77, 4183 (1955)

36) W.G. Woods, R.A. Carboni, J.D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 78, 5653 (1956)

37) S. Winstein, E.T. Stafford, J. Amer. chem. Soc. 79, 505 (1957)

38) S. Winstein, C. Ordronneau, J. Amer. chem. Soc. 82, 2084 (1960)

39) P.R. Story, M. Saunders, J. Amer. chem. Soc. 82, 6199 (1960)

40) C.H. DePuy, J.A. Ogawa, J.C. McDaniel, J. Amer. chem. Soc. 83, 1668 (1961)

41) C.A. Grob, A. Gagneux, Helv. chim. Acta 42, 1753 (1959)

42) C.A. Grob, J. Hostynek, Helv. chim. Acta 46, 1676 (1963)

43) H.L. Goering, M.S. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 83, 1992 (1961)

44) H.L. Goering, D.L. Towns, J. Amer. chem. Soc. 85, 2295 (1963)

45) N.A. LeBel, J.E. Huber, J. Amer. chem. Soc. 85, 3193 (1963)

46) Diss. A. Gagneux, Basel (1957)

47) S. Winstein, M. Shatavsky, Chemistry and Ind. 1956, S. 56

48) L. Schmerling, J.P. Luvisi, R.W. Welch, J. Amer. chem. Soc. 78, 2819 (1956)

49) C.A. Grob, H. Kny, A. Gagneux, Helv. chim. Acta 40, 130 (1957)

50) Diss. A. Weiss, Basel (1960)

51) Diss. A. Wagner, Basel (1968)

52) W. von E. Doering, M. Farber, J. Amer. chem. Soc. 71, 1514 (1949)

53) F.R. Mayo, C. Walling, F.M. Lewis, W.F. Hulse, J. Amer. chem. Soc. 70, 1523 (1948)

54) J. Paasivirta, Suomen Kemistilehti B 38, 130 (1965)

55) H.M. Walborsky, D.F. Loncrini, J. Amer. chem. Soc. 76, 5396 (1954)

56) H.L. Goering, R.W. Greiner, M. Sloan, J. Amer. chem. Soc. 83, 1391 (1961)

57) N.A. LeBel, J.E. Huber, L.H. Zalkow, J. Amer. chem. Soc. 84, 2226 (1962)

58) Diss. R. Spaar, Basel (1969)

59) J. Attenburrow et al., J. Chem. Soc. 1104 (1952)

60) W.C. Wildman, D.R. Saunders, J. Amer. chem. Soc. 76, 946 (1954)

61) W. Herz, E. Lorentz, Ph. Chem. 140, 407 (1920)

62) E.A. Guggenheim, Philosophical Magazine 2, 538 (1926)

63) a) D.P. Roberts, J. org. Chem. 29, 294 (1964)
b) " J. org. Chem. 30, 23 (1965)

64) H.M. Walborsky, Experientia 9, 209 (1953)

65) P. Bischof, J.A. Hashmall, E. Heilbronner und V. Hornung, Helv. chim. Acta 52, 1745 (1969)

66) T. Shedlovsky, A. Weissberger, "Technique of Organic Chemistry, Physical Methods", NY S. 1011 (1946)

67) W. Herz, E. Lorentz, Ph. Chem. 140, 407 (1920)

CURRICULUM VITAE

Am 5. März 1941 wurde ich, Yvo Crameri, aus Basel und Poschiavo, als Sohn des Pietro Crameri, Zollbeamter, und seiner Ehefrau Irma geborene Macquat in Basel geboren. In Allschwil besuchte ich 1948 bis 1952 die Primarschule. Meine Mittelschulbildung erwarb ich am Realgymnasium in Basel, wo ich im Frühjahr 1960 die Maturitätsprüfung bestand.

Im Sommersemester 1960 immatrikulierte ich mich an der philosophisch-naturwisschenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Chemie-Studium. Im Herbst 1961 legte ich das erste Vordiplom in den Fächern Mathematik und Zoologie ab. Das zweite Vordiplom in den Fächern Physik, organische und anorganische Chemie bestand ich im Frühjahr 1964. Das Diplom für Chemie wurde mir am 25. Oktober 1965 erteilt.

Im Frühjahr 1966 begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob mit der vorliegenden Dissertation.

Während des Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten:

E. Baumgartner, P. Bearth, M. Brenner, P. Buchner, P. Diehl, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C.A. Grob, P. Huber, W. Kuhn, H. Mohler, M. Nüesch, A. Portmann, T. Reichstein, Ch. Tamm, M. Thürkauf, E. Wenk, R. Witzinger.